

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ  
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ  
ВИПУСК XXIV  
Січень 2020**

**HERALD  
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN  
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY  
NUMBER XXIV  
2020**

**Засновник:** Державний вищий навчальний заклад  
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія»  
затверджений наказом Міністра освіти та науки України (№996 від 11.07.2017р.) та рішенням  
атестаційної комісії Міністерства освіти та науки України щодо діяльності спеціалізованих  
вчених рад від 26.06.2017р. (додаток №7) як фахове видання.

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного  
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration  
KB N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2020

**Адреса редакції:**

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ,  
76018, Україна  
E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

**Editorial address:**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk,  
76018, Ukraine

E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)

<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

### ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії, академік АТН України, Івано-Франківськ.

### ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

**Складанюк Л.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії, Івано-Франківськ.

### ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, Івано-Франківськ.

**Курта С.А.** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії, Івано-Франківськ.

**Татарчук Т.Р.** – кандидат хімічних наук, доцентр, доцент кафедри хімії, Івано-Франківськ.

**Микитин І.М.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії, Івано-Франківськ.

**Солтис Л.М.** – кандидат хімічних наук, завідувач навчальних лабораторій кафедри хімії, Івано-Франківськ.

**Складанюк М.Б.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії, Івано-Франківськ.

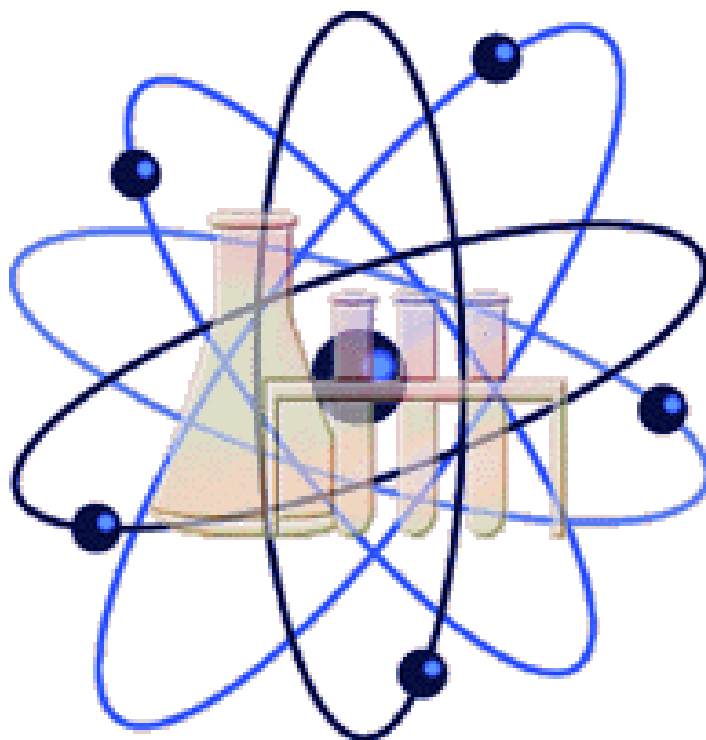
### ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

**Шийчук О.В.** – доктор хімічних наук, професор, професор Технологічно-природничого університету м. Бидгощ, Республіка Польща.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет**  
**імені Василя Стефаника»**  
**Всеукраїнське Наукове та Професійне Товариство імені**  
**Миколи Міхновського**  
**Педагогічне товариство імені Григорія Ващенко**  
**Академія технологічних наук України**

**ВІСНИК**  
**Прикарпатського національного університету**  
**імені Василя Стефаника**  
**Серія ХІМІЯ**

**ВИПУСК ХХІV**



**ФІЗИКА І ХЕМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК**  
**ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ**  
**ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**  
**МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ**  
**ФІЗИКО-ХЕМІЯ КОМПЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ**  
**НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**  
**НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС**  
**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

---

## ФІЗИКА І ХЕМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

---

УДК 621.315.562; 537.311.322.

Е. О. Змійовська, Г. А. Ільчук, І. Є. Лопатинський, Ф. І. Цюпко,  
Н. А. Українець

### **Зміна оптичних параметрів тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ отриманих методом хімічного осадження**

*Національний університет Львівська політехніка, вул. Ст. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна*

II-VI бінарні напівпровідні сполуки, що належать до сімейства халькогенідів кадмію (CdS, CdSe, CdTe), є перспективними матеріалами для фотоелектричних та сенсорних застосувань (в сонячній енергетиці, газових сенсорах). CdS і CdSe є добрими фотоелектричними матеріалами, завдяки високому коефіцієнту поглинання енергії та оптимальній енергії ширини забороненої зони, для ефективного поглинання світла й перетворення його в електричну енергію. Зокрема, CdS є найбільш використовуваним матеріалом в якості оптичного вікна в гетероперехідних сонячних елементах на основі CdTe. Тонкі плівки CdSe мають великий потенціал для виготовлення сонячних батарей високої ефективності, фотоприймачів, світлодіодів, наносенсорів, біомедичних пристроїв для обробки зображень, тонкопліткових транзисторів та інших оптоелектронних пристроїв для сонячних гібридних систем.

Селеносульфід кадмію (CdSeS) входить до групи халькогенідів, що мають напівпровідниковий характер. Названі сполуки можуть розглядатися, як особливий клас бінарних напівпровідних сполук, що мають перспективні оптичні параметри.

Приведено результати експериментальних досліджень твердих розчинів  $CdSe_{1-x}S_x$  ( $x=0,30(1)$ ). Синтез тонких плівок  $CdSe_{1-x}S_x$  здійснювалось методом хімічного осадження на кварцову підкладку. Аналіз отриманого з'єднання проводився за допомогою X-променево-флуоресцентного аналізу та X-променевої дифракції. Дослідження якості отриманих плівок проведено з використанням растрової електронної мікроскопії. Отримано спектри оптичного пропускання та визначено значення ширини забороненої зони в залежності від часу осадження плівки.

**Ключові слова:** тонка плівка, хімічне осадження, заборонена зона, оптичне пропускання.

E. O. Zmiiovska, H. A. Ilchuk, I. Lopatynskiy, F. I. Tsupko, N. A. Ukrainets

### **Change of optical parameters of $CdSe_{1-x}S_x$ thin films obtained by chemical deposition method**

*Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, Ukraine*

The II-VI binary semiconducting compounds belonging to the cadmium chalcogenide family (CdS, CdSe, CdTe). They are perspective materials for photovoltaic and sensor applications (in solar energetics, gas sensors). CdS and CdSe are good photovoltaic material due to its high absorption coefficient and nearly optimum band gap energy for the efficient absorption of light and conversion into electrical energy. In particular, CdS is the most used material as an optical window in heterojunction solar cells based on CdTe. CdSe thin films have a great potential for fabricating solar batteries of high efficiency, photoreceivers, light-emitting diodes, nanosensors, biomedical devices for image processing, thin-film transistors, and other optoelectronic devices for solar hybrid systems.

Cadmium seleno sulfide (CdSeS) is a member of the chalcogenide group having semiconducting nature. The titled compounds may be considered as a particular class of binary semiconducting compounds possessing experimental promising optical parameters.

The results of experimental studies of solid solutions of  $CdSe_{1-x}S_x$  ( $x = 0,30$ ) are presented. Synthesis of  $CdSe_{1-x}S_x$  thin films was carried out by the method of chemical deposition on a quartz substrate. The analysis of the obtained compound was performed by X-ray fluorescence analysis and X-ray diffraction. The quality of the obtained films was investigated using scanning electron microscopy. Optical transmission spectra were obtained and bandgap values were determined depending on the deposition time of the film.

**Key words:** thin film, chemical deposition, band gap, optical transmission.

*Стаття поступила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020*

## 1. Вступ

**1.1. Загальною тенденцією розвитку сучасних технологій** є використання функціональних об'єктів малого розміру. Перехід від монокристалічних сполук до нанорозмірних систем супроводжується проявом квантово-розмірних ефектів, що суттєво впливає на електронний енергетичний спектр та поведінку оптичних функцій [1, 2]. Зміна властивостей електронної підсистеми якісно проявляється, коли розмір досліджуваних об'єктів пропорційний середній довжині вільному пробігу електронів і довжині хвилі де Бройля [1]. Внаслідок цього, електронний рух стає квантованим і викликає зміни в енергетичному спектрі і фізичних властивостях матеріалу [2, 3]. Теоретичні розрахунки та деякі експериментальні результати, що підтверджують вплив товщини металевих та напівпровідникових плівок на їх властивості опубліковані у [4]. Серед таких систем, особливо цікавими, є тонкі напівпровідникові низькорозмірні плівки групи  $A^{II}B^{VI}$  та тверді розчини заміщення на їх основі, що зумовлено широким практичним застосуванням перелічених матеріалів у сенсорній техніці, а також в якості матеріалів для світлодіодів, оптичних перетворювачів та в інтегрованих системах нелінійної оптики [5]. Таке широке застосування обумовлене низкою перспективних характеристик, серед яких їх концентраційна залежність ширини забороненої зони [6].

**1.2. Тверді розчини  $CdSe_{1-x}S_x$  викликають значне зацікавлення:** як з експериментальної, так і з теоретичної точки зору [7, 8]. Останнім часом проводяться інтенсивні дослідження, які спрямовані на виготовлення високоефективних елементів CdS/CdTe [9], в яких використовуються тонкі плівки CdS, в якості матеріалу для "вікна". Формування потрійних плівок  $CdSe_{1-x}S_x$ , дозволяє контролювати змінювати та поєднувати основні фізичні характеристики бінарних сполук CdSe та CdS.

**1.3. Плівки  $CdSe_{1-x}S_x$  одержують за допомогою різних методів:** вакуумного розпилення, іонного розпилення, газофазної епітаксії, хімічного осадження з розчину,

пильверизації з подальшим піролізом, анодування, тощо. Поєднання структурних, оптичних та електричних властивостей потрійних плівок  $CdSe_{1-x}S_x$  зумовлене їхньою залежністю від методу одержання та параметрів процесу осадження. Можливість синтезувати плівки  $CdSe_{1-x}S_x$  методом хімічного осадження із різних розчинних солей важких металів, є перевагою серед інших методів одержання та актуальним завданням для виробництва тонкопліткових сонячних модулів [10]. Плівки  $CdSe_{1-x}S_x$ , які отримані хімічним осадженням з розчину, мають структурні, оптичні та електричні властивості, що не відрізняються від плівок, отриманих іншими методами [11]. Ріст плівок контролюється часом осадження, завдяки чому вони стають суцільними та однорідними [12-15].

**1.4. Метою роботи було одержати якісні тонкопліткові зразки твердих розчинів  $CdSe_{1-x}S_x$  та встановити динаміку зміни ширини забороненої зони від товщини плівок (часу осадження).**

## 2. Методика експериментальних досліджень

### 2.1. Синтез тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$

Плівки  $CdSe_{1-x}S_x$  були отримані шляхом хімічного осадження [16]. В якості підкладок для осадження плівок використовували кварцові платівки (марки KB), розміром  $10 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Синтез проводили із змішаних, попередньо нагрітих, свіжоприготовлених розчинів А та В.

Розчин А (у кількості 100 мл) отримували з 40 мл цитрату натрію ( $Na_3C_6H_5O_7$ , концентрація 1 моль/л), 10 мл хлориду кадмію ( $CdCl_2$ , 0,1 моль/л), 2,4 мл амоніаку ( $NH_3$ , 25 % розчину). Розчин В (100 мл) отримували з 16 мл тіокарбаміду ( $CH_4N_2S$ , концентрація 0,5 моль/л), 4 мл селеносульфату натрію ( $Na_2SeSO_3$ , концентрація 0,75 моль/л). Для обох розчинів А та В додавали дистильовану воду.

Розчини А і В попередньо нагрівали до температури 343 К та змішували одну з одним. Знежирені кварцові платівки, які використовували для осадження сполуки, розміщували вертикально в контейнері з розчином. Осадження проводили

протягом 1200 с, 1800 с та 2400 с. Температура розчину підтримували 343 К за допомогою водяної бані.

Після отримання блискучих жовто-оранжевих плівок на платівках, їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Одержані плівки є суцільними та повністю покривали поверхню підкладки.

## 2.2. Методика досліджень структури та морфології поверхні

Дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье. Параметри експерименту:  $\text{CuK}\alpha_1$  – випромінювання; зігнутий Ge-монокроматометер (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta: 15,000 \leq 2\theta \leq 100,905$  з кроком 0,015; параметри роботи X-променевої трубки  $U = 40$  кВ,  $I = 37$  мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей та подвійних кутів відбивання від дослідних зразків, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, X-променевої фазовий аналіз Пулюя та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та PowderCell [17-19].

Морфологію поверхні та елементний склад плівок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  досліджено з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) з енергодисперсійним X-променевим аналізатором (ЕДАР). Аналіз складу одержаної сполуки проводився з використанням X-променево-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD (Elvatech).

## 2.3. Методика оптичних досліджень

Спектральні залежності оптичного поглинання монокристалічних твердих розчинів сполук  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  у діапазоні від 370 до 1000 нм отримані з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048 (AVANTES). Коефіцієнт поглинання розраховано з використанням співвідношення [20]:

$$\alpha = \frac{2,303A}{d_c} \quad (1)$$

де,  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання,  $A$  - оптичне поглинання та  $d_c$  - середнє значення товщини плівки. Товщина плівок визначалась з використанням профілометра Veeco, модель Dektak 8. Було встановлено середнє значення товщини, що приведені в табл. 1. З використанням коефіцієнта поглинання можливо

обчислити спектральну залежність коефіцієнта екстинкції [20]:

$$k = \frac{\alpha A}{4\pi} \quad (2)$$

Для визначення значення ширини забороненої зони побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання згідно класичної формули для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Виконано лінійну апроксимацію отриманої кривої поглинання у координатах Тауца –  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  від  $h\nu$  до перетину з віссю енергій та визначено ширину забороненої зони.

## 3. Результати досліджень та обговорення

З аналізу дифрактограми для  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  (рис. 1) встановлено, що плівка має переважно структурний тип кристалізації – ZnS. Також було встановлено наявність домішок первневого селену з високим ступенем кристалічності та незначні домішок неідентифікованої фази. На основі результатів X-променево-флуоресцентної аналізу було встановлено, що в одержаних тонких плівках вміст S становить  $x = 0,30(1)$  ( $\text{CdSe}_{0,70(1)}\text{S}_{0,30(1)}$  (далі  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ )).

Мікрофотографія фрагменту осадженої плівки  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  на кварцовій підкладці зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, вся плівка  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  повністю покриває підкладку з однорідними ділянками. Також, спостерігаються білі крапки, що вказують на присутність домішкових фаз, які знаходяться на поверхні плівки.

Спектральні залежності оптичного пропускання та поглинання у видимій та близькій інфрачервоній ділянці свідчать про існування сполуки  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  (рис. 3). Існує переважальне поглинання в околі 580 нм. Аномальне зменшення пропускання плівок може бути зв'язане з домішковим поглинанням світла, що відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими у забороненій зоні матеріалу. Зростання часу осадження плівки  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  призводить до зменшення оптичного пропускання, динаміка зміни якого не є лінійною в усьому спектральному діапазоні

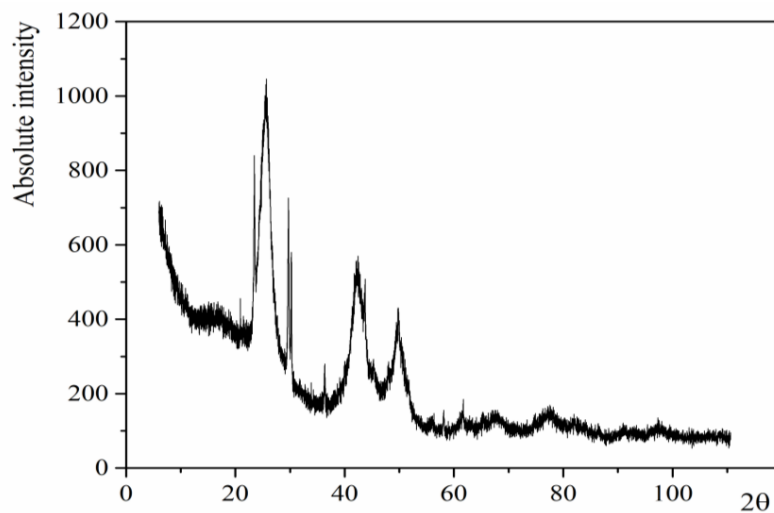


Рис. 1. Залежність абсолютної інтенсивності від подвійного кута: Експериментальна дифрактограма плівки  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  (час осадження плівки - 2400 с).

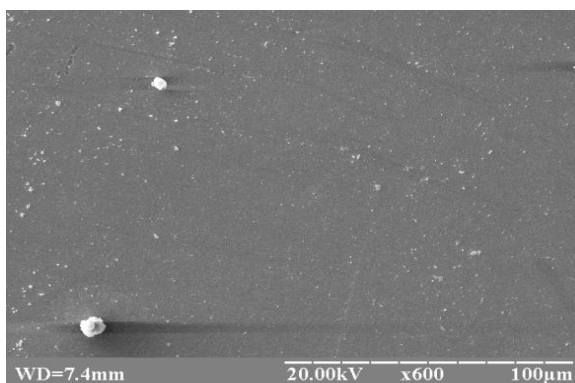
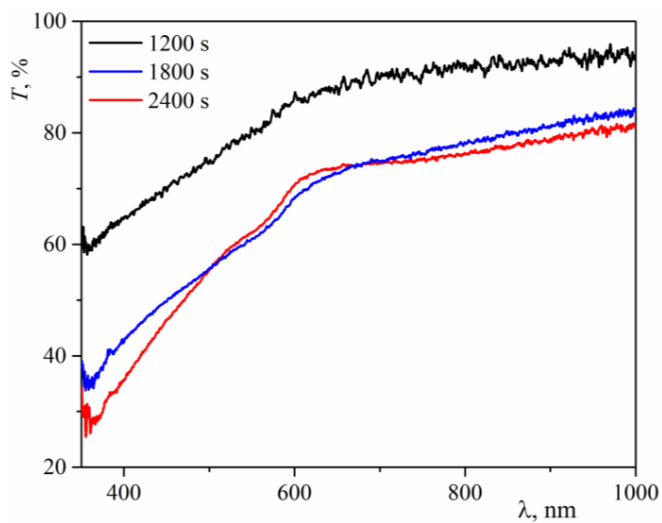
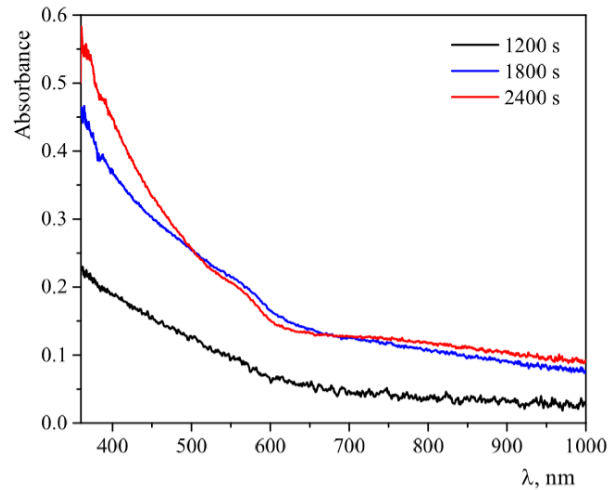


Рис. 2: Морфологія поверхні плівки  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ , отриманої методом хімічного осадження (час осадження - 2400 с)



a)

1.



б)

Рис. 3: Спектри оптичного пропускання (Т) (а) та поглинання (Ав) (б) плівок CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, з різними часами осадження за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Спектральна залежність поглинання плівок CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> у координатах  $(\alpha \cdot hv)^2 - f(hv)$  демонструє наявність краю фундаментального поглинання (рис. 4). Значення оптичної ширини забороненої зони приведено в таблиці 1. Лінійний характер залежностей  $(\alpha \cdot hv)^2 - f(hv)$  вказує на

формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами (рис. 4). Різде зростання ширини забороненої зони для плівок з часом осадження 1200 с може бути пояснено проявом квантово-розмірного ефекту [1, 2].

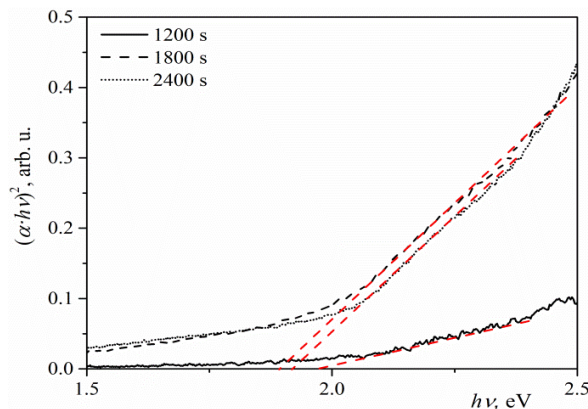


Рис. 4: Спектральні залежності поглинання у координатах  $(\alpha \cdot hv)^2 - f(hv)$  для плівок CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, з різним часом осадження за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Таблиця 1

Основні параметри тонких плівок CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> отриманих хімічним методом

$t, c$	$d_c, nm$	$E_g, eV$	$T_{max}, \%$
1200	100	1,97	93,5
1800	190	1,89	84,2
2400	250	1,92	81,5

Зміну коефіцієнта екстинкції з довжиною хвилі подано на рис. 5. Зростання та падіння коефіцієнта екстинкції при зміні довжини хвилі вказують на додаткове поглинання світла на зернах у полікристалічних плівках [20]. Провівши

порівняльний аналіз (табл. 2) значення оптичних функцій із результатами представленими в роботі [20], можемо спостерігати хорошу кореляцію одержаних значень коефіцієнта екстинкції.



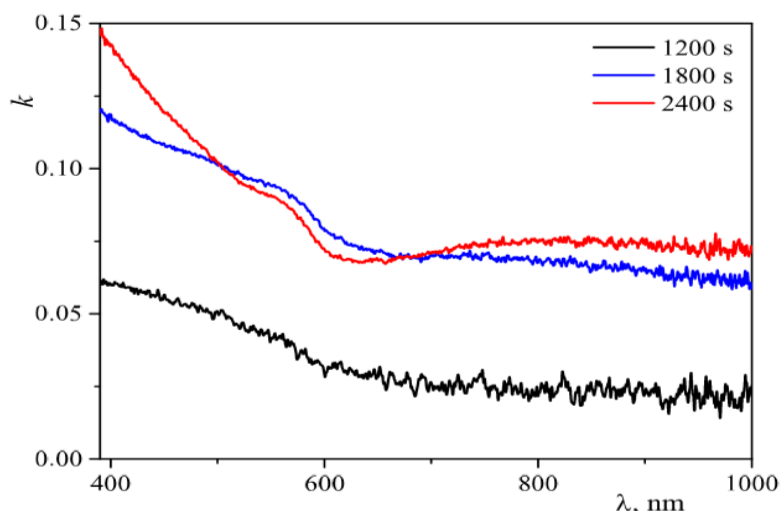


Рис. 5: Спектральна залежність коефіцієнта екстинкції від довжини хвилі для плівок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  з різним часом осадження, за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Таблиця 2

Порівняльний аналіз одержаних результатів із літературними даними для тонких плівок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  отриманих хімічним методом (as-grown,  $\lambda=500$  нм)

$t, \text{c}$	$x$	$k$	$t, \text{c}$ [21]	$x$ [21]	$k$ [21]
1200	0.30(1)	0.05	5400	0.25	0.119
1800	0.30(1)	0.10	5400	0.5	0.078
2400	0.30(1)	0.10	5400	0.75	0.118

#### 4. Висновки

- 4.1. Проведено синтез тонких плівок твердого розчину  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ , методом хімічного осадження.
- 4.2. Визначено їх структурні та морфологічні особливості.
- 4.3. Встановлено спектри оптичного пропускання, в залежності від часу хімічного осадження плівки.
- 4.4. Показано, що із збільшенням часу хімічного осадження відбувається зменшення оптичного пропускання.

4.5. На основі приведених спектральних характеристик встановлено, що плівки мають пряму заборонену щілину.

4.6. Величина  $E_g$  зменшується із зменшенням товщини плівок (часу осадження), однак для найтоншої плівки (час осадження 1200 с) спостерігається різке зростання цієї величини, що може бути пов'язано із проявою квантово-розмірного ефекту.

#### Використані літературні джерела інформації

1. E. I. Rogacheva, T. V. Tavrina, O. N. Nashchekina, [et al.], *Appl. Phys. Lett.*, 80 (15), 2690 (2002).
2. E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, Y. O. Vekhov [et al.], *Thin Solid Films*, 423 (1), 115 (2003).
3. E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, S. N. Grigorov [et al.], *Nanotechnology*, 14 (1), 53 (2003).
4. G. Fishman, D. Calecki, // *Phys. Rev. B*, 43 (14), 11581 (1991).
5. N. Gopakumar, P. S. Anjana, P. K. Vidyadharan Pillai, *J. Mater. Sci.*, 45 (24), 6653 (2010).
6. S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology* (2nd Ed. John Wiley, 1985).
7. R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee [et al.], *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (50), 10647 (2000).
8. W. Su-Huai, S.B. Zhang, A. Zunger, *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1304 (2000).
9. S. Chun, Y. Jung, J. Kim, D. Kim, *Journal of Crystal Growth*, 326 (1), 152 (2011).
10. H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida // *Thin Solid Films*, 158 (4), 1259 (2009).
11. G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian // *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 62 (3), 275 (2000).
12. S. Kangkan, S. Ranjan, *Bul. Mater. Sci.*, 32 (4), 369 (2009).
13. A. H. Eid, S. Mahmoud, *Journal of Materials Science Letters*, 11 (13), 937 (1992).

14. A. Khandelwal, D. Jena, J. W. Grebinski, [et al.], *Journal of Electronic Materials*, 35 (1), 170 (2006).
15. R. S. Singh, S. Bhushan, *Bul. Mater. Sci.*, 32 (2), 125 (2009).
16. R.R. Guminilovych, P.I. Shapoval, I.I. Yatchyshyn, [et al.], *Russian Journal of Applied Chemistry*, 86 (5) 696 (2013).
17. STOE and Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany 2010.
18. R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, [et al.], *Optics and Spectroscopy*. 126 (3), 220 (2019).
19. A. I. Kashuba, M. V. Solovyov, T. S. Maliy, [et al.], *Journal of physical studies*, 22 (2), 2701(2018).
20. C. C. Bijumon, V.S. Kumar, *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 3 (6), 360 (2016).

## ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 661.311.1

О.М. Хацевич, В.В. Хухра, І.Ю. Костів

### Перероблення високомінералізованих розчинів калійних копалень Прикарпаття

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Проведено огляд сучасного стану солевмісних об'єктів і копалень колишніх калійних підприємств Прикарпаття та їх впливу на водоносний горизонт. Зроблено висновок, що зменшити винос солей у довкілля можливо лише відбором солей і розсолів та їх переробленням на товарні продукти. У лабораторних умовах досліджено процес донасичення нагромаджених розчинів калійних копалень зворотними солями з метою зменшення концентрації солей твердості у розчинах, які надходять на випарювання, виділення із насиченого розчину шеніту, випарювання шенітового розчину і кристалізації натрію хлориду, виділення зворотних калійно-магнієвих солей та розчину магній хлориду. На основі одержаних результатів розроблена технологія, готовими продуктами якої є калімагnezія із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  – 28,8;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  – 59,3;  $Cl^-$  – 18; (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 31,0 %, який може бути використаний для одержання магnezіальних в'язучих, магній оксиду високої чистоти або кристалічного продукту.

**Ключові слова:** сольові розчини, кристалізація, шеніт, калійні добрива, магній хлорид, натрій хлорид.

О.М. Khatsevych, V.V. Khukhra, I.Ju. Kostiv

### Recycling of highly mineralized ones solutions of potash mines of the Precarpathion region

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

An overview of the current state of salt-containing objects and mines of the former potash enterprises of Precarpatation and their impact on the aquifer is conducted . It is concluded that the removal of salts into the environment is only possible by the selection of salts and brines and their processing into marketable products. In laboratory conditions it is investigated the process of saturation of the accumulated solutions of potassium digests with back salts in order to reduce the concentration of hardness salts in the solutions coming for evaporation, separation from saturated solution of shenite, evaporation of shenite solution and crystallization of sodium chloride, release of magnesium chloride. A technology has been developed based on the obtained data. It is investigated that finished products are calimagnesia with nutrient content (wt.%):  $K_2O$  - 28,8;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl^-$  - 1,8. (sum of nutrients:  $K_2O + MgO + S = 60.3\%$ ), as well as technical grade salt and magnesium chloride solution with a concentration of  $MgCl_2$  not less than 31.0 %, which can be used to obtain magnesium binders, high purity magnesium oxide or crystalline product.

**Keywords:** saline solutions, crystallization, shenite, potassium fertilizers, magnesium chloride, sodium chloride.

*Стаття поступила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020*

## Вступ

- Внаслідок діяльності на Прикарпатті калійних виробництв**, які зараз простоюють, залишилися у Калуші копальні рудника «Калуш», «Голинь» та «Ново-Голинь», а також Домбровський кар'єр. Ці копальні ліквідовані і їх пустоти заповнені концентрованими сольовими розчинами, які поступово витісняються у водоносний горизонт. Домбровський кар'єр на даний час продовжують заповнювати поверхневі та атмосферні води. Об'єм нагромаджених сольових розчинів сьогодні досягає 20 млн. м<sup>3</sup>.
- У Стебнику залишилась копальня № 1**, на якій можна відновити видобування полімінеральної сировини, а також заповнена на 90 % сольовими розчинами копальня № 2. На шахтних полях відбуваються карстові провали земної поверхні, які створюють загрози для наземних об'єктів. У незаповнені пустоти Стебницької копальні № 2 продовжують надходити ґрунтові води, розчиняючи гірничі масиви і збільшуючи об'єми пустот. Крім того відомо, що навіть концентровані розчини, контактуючи із несучими масивами гірничих виробок, зменшують їх несучу здатність.
- На поверхні озера мінералізація постійно змінюється** в залежності від інтенсивності атмосферних опадів і за тривалості їх відсутності досягає 25 г/дм<sup>3</sup>. Із глибиною вона збільшується. На мінералізацію розчину на поверхні озера впливає температура довкілля. Розчинені солі дисоціюють на йони, які мають властивість утворювати гідратні оболонки. Число молекул води, що входять у ближню сферу гідратної оболонки іона, із зниженням температури збільшується. Тому під час охолодження озера йони солей притягують молекули води із ближнього оточення, чим сприяють виникненню рушійної сили для переміщення молекул води із поверхневих шарів у глибину. Перемішування прісної води і глибинних сольових розчинів відбувається також внаслідок дифузії, механічного перемішування шарів розчину під впливом вітру, граду, обвалу стінок берегів.
- Засолення ґрунтових вод спричиняють також нагромаджені (більше 50 млн. м<sup>3</sup>) тверді соляні відходи** у хвостосховищах і відвалах розкривних порід, які поступово розмиваються атмосферними опадами. Частина цих сольових розчинів сьогодні стікає у кар'єр, частина – у довкілля. Для захисту підземних вод від засолення розглядають спорудження у ґрунті навколо солевміщуючих об'єктів водонепроникної зависи до глибини підшови ринькового горизонту, гідроізоляцію поверхні

хвостосховищ і відвалів розкривних порід та відведенні атмосферних вод за межі їх поверхні. Водонепроникна завеса у ґрунті та поверхнева гідроізоляція солевміщуючих об'єктів потребують постійного спостереження. Із часом вони втрачатимуть свою герметичність і винесення солей продовжиться. У перспективі заскладовані соляні відходи поступово будуть розмиватися і виноситися у водоносний горизонт. Річкова вода у Домбровському розрізі буде поступово засолюватись. Оскільки рівень опадів на Прикарпатті перевищує випаровування на 500-800 мм за рік, то зайва атмосферна вода буде виноситись із глибинних шарів у вигляді сольового розчину у водоносний горизонт. Отже, соляні відходи калійного виробництва потрібно відбирати із солевміщуючих об'єктів та переробляти на товарну продукцію. У Стебнику, через небезпеку карстових проявів, розробляються проекти переносу та спорудження нових інженерних комунікацій. У зв'язку з цим є певні ускладнення з боку відведення землі та вирубок лісових насаджень. Все це потребує величезних матеріальних витрат і фінансових ресурсів. Слід вважати, що більшість даних проектів не принесуть позитивного результату. Вони не усувають основних причин виникнення небезпечної ситуації.

- Необхідно розробити уставу для заміщення розсолів гірничих пустот другого Стебницького рудника** твердими відходами хвостосховища шляхом закачування в'язких суспензій. Це буде дешевшим за дороговартісне переміщення та спорудження нових об'єктів комунікації. Виконання його дасть змогу зменшити об'єми порід хвостосховища та утилізувати накопичені у ньому розсоли, що суттєво зменшить негативний вплив на довкілля. Такими заходами ліквідується сам об'єкт небезпеки та причина виникнення поверхневих провалів. Крім того, це дасть змогу нагромадити досвід у впровадженні подібної технології у майбутньому, допоможе розпочати безпечні гірничі роботи на першій Стебницькій копальні та видобувати додаткові обсяги калійних солей з соленосних відкладів, тим самим збільшуючи коефіцієнти вилучення корисних компонентів руди із надр. Використання соляних порід хвостосховищ для тампонажних робіт дозволить поступово звільняти від них ділянки землі та зменшувати обсяг забруднення розсолами хвостосховища навколишнього середовища.

## 1. Експериментальна частина

- 1.1. Розчин Домбровського розрізу на глибині більше 20 м** має концентрацію калію 2,4-2,6 %, магнію – 1,7-2,0 %, натрію 6,9-7,1 % і

сульфатів 5,3-5,8 %. Загальна насиченість його із збільшенням глибини досягає до 32 % або до 400 г/дм<sup>3</sup>. Запаси розчинів із мінералізацією більше 300-400 г/дм<sup>3</sup> можна нарощувати за рахунок розчинення соляних відходів хвостосховищ і відвалів розкривних порід. Загальний об'єм розчинів різної мінералізації у рудниках і хвостосховищах калійного виробництва у Калуші досягає 30 млн. м<sup>3</sup> і щорічно збільшується майже на 3,0 млн. м<sup>3</sup>. Серед них важливе місце займає хвостосховище № 2. Тому із створенням виробництва з перероблення розчинів Домбровського розрізу потрібно переміщати і розчини, і тверду фазу хвостосховища № 2 у розріз, чим нарощувати обсяг сировини для перероблення та поступово очищувати хвостосховище № 2 від нагромаджених соляних відходів калійного виробництва.

Розчин Домбровського розрізу - це полікомпонентний розчин системи  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  //  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  -  $H_2O$ , який є ненасиченим за солями  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Безпосереднє його випарювання [1, 2] ускладнюється через підвищену у ньому концентрацію  $Ca^{2+}$  та гідрокарбонатів, а також мулу і механічних забруднень, які спричиняють інтенсивну інкрустацію гріючих трубок і часту зупинку випарних апаратів на промивання.

**1.2. Для досліджень технології перероблення** нагромаджених солевих розчинів відібрали розчин на Домбровському розрізі із глибини більше 40 м. Густина його становила 1253 кг/м<sup>3</sup>, а хімічний склад (мас. %):  $K^+$  2,85;  $Mg^{2+}$  2,17;  $Ca^{2+}$  0,04;  $Na^+$  6,30;  $Cl^-$  13,13;  $SO_4^{2-}$  7,55;  $H_2O$  69,96. Дослідження із розчинення зворотних калійно-магнієвих солей виконували за температури 55-85 °С у термостатованому двостінному скляному реакторі з механічною мішалкою, а випарювання - у лабораторній вакуум-випарній установці за постійної температури 80 °С і механічного перемішування. Періодично відбирали проби суспензії, фільтрували їх на лійці Бюхнера і аналізували рідкі та тверді фази на вміст такими методами:  $K^+$  (ваговим тетрафенілборатним);  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  (комплексометричним);  $Cl^-$  (об'ємним меркуриметричним);  $SO_4^{2-}$  (ваговим). Концентрацію  $Na^+$  визначали за різницею між сумою еквівалентів аніонів та катіонів.

**1.3. Для дослідження брали 2,0 дм<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу**, випарювали для отримання згущеної суспензії зворотних калійно-магнієвих солей. Ця суспензія складалася із 610,6 г осаду складу, (мас. %):  $K^+$  15,83;  $Mg^{2+}$  5,83;  $Na^+$  7,50;  $Cl^-$  28,33;  $SO_4^{2-}$  20,00;  $H_2O$  22,51 та 227,6 г рідкої фази складу, (мас. %):  $K^+$  0,86;  $Mg^{2+}$  7,81;  $Na^+$  0,23;  $Cl^-$  22,58;  $SO_4^{2-}$  1,82;  $H_2O$  66,70. Після цього знову брали 2,0 дм<sup>3</sup> розчину Домбровського кар'єру, нагрівали до температури досліду і добавляли суспензію зворотних солей, перемішували 15 хв., відділяли нерозчинені кристали натрію хлориду і охолоджували

насичений розчин спочатку під вакуумом, а потім - холодною водою до температури 10-20 °С. Осад шеніту фільтрували, зважували і аналізували. Шенітовий розчин випаровували для виділення натрію хлориду і осаду калійно-магнієвих солей для наступного експерименту.

## 2. Результати та обговорення

### 2.1. Результати досліджень наведені у таблиці 1.

Як видно із наведених даних (табл.1), за температури 40 °С залишається висока концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині, який надходить на випарювання, витяг  $K^+$  у добриво - низький, а вміст хлору у добриві - високий через недостатню ступінь розчинення зворотних калійно-магнієвих солей. За температури 85 °С і більше відбувається кристалізація важкорозчинного лангбейніту і насиченість розчину зменшуються. Через це витяг  $K^+$  у добриво знижується, а вміст у ньому хлору зростає. Отже, найменша концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині на випарювання, найвищий витяг  $K^+$  у добриво і найменший вміст хлору досягається за температури 70-80 °С

**2.2. У результаті лабораторних досліджень розроблена технологія**, готовими продуктами якої є калімагнезія із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  - 28,6;  $MgO$  - 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl^-$  - 1,8. (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 30,0 %, який може бути використаний для одержання магnezіальних в'язучих, оксиду магнію високої чистоти або кристалічного бішофіту.

Витяг калію у калімагнезію становить 92,9-94,3 %, магнію - 36,2-36,7 % і сульфатів - 87,0 - 94,3 %. На 1,0 млн. м<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу утворюється 110 тис. т калімагнезії, 230 тис. т технічної солі, 70 тис. т розчину магнію хлориду.

## 3. Наукова новизна отриманих результатів

**3.1. Вперше експериментально показано, що донасичення** нагромаджених розчинів зворотними калійно-магнієвими солями за температури 70-80 °С і кристалізація шеніту дало змогу знизити до 0,01 % концентрацію  $Ca^{2+}$  у розчині, який подається на випарювання, і цим забезпечити довготривалу безперервну роботу випарних батарей без зупинок на промивання.

**3.2. Розроблена технологія дає можливість перероблення** нагромаджених рідких і твердих соляних відходів з одержанням товарної продукції та сприяє покращенню екологічної ситуації у зонах впливу гірничо-рудних об'єктів Прикарпаття.

## 4. Практичне значення отриманих результатів

**4.1. Нагромаджений сьогодні запас концентрованих розчинів** можна використати

для попереднього очищення помеленої руди дільниці «Пійло» у Калуші або копальні № 1 у Стебнику від домішок глини. Очищену від глинистих домішок руду забирають на переробку, а глинистий розчин скидають у розріз або шахтні виробки для відстоювання і поступового замулювання. За рахунок цього можна суттєво збільшити промислові запаси руд на копальні «Пійло».

**4.2. Перероблення нагромаджених концентрованих розчинів** також можна вигідно поєднати із переробленням запасів техногенної і природної полімінеральної калійної сировини Прикарпаття. У гірничі виробки можна переміщати заскладовані у хвостосховищах і відвалах розкривних порід солі. Для цього можна відбирати слабомінералізовані розсоли із концентрацією 150-300 г/л і транспортувати ними тверді солі. Під час роботи виробництва калійних добрив із полімінеральної руди повільно розчинні мінерали розчинялись лише частково: лангбейніт на 22-23 %, а кізерит – менше 20 %. У хвостосховищах під дією вологи і часу вони гідратували і стали легкорозчинними. За допомогою струменя розсолу ці породи змиваються по спеціально обладнаному жолобу в південну частину розрізу. Рідка фаза при цьому насичується калійно-магнієвими сульфатними солями, а нерозчинена тверда - осідає на дні розрізу. Розчин повільно освітлюється і переміщується до розсолотранспортної станції. Таким чином, здійснюється донасичення розсолів, заповнення гірничих пустот і переміщення нагромаджених на поверхні землі соляних порід у відпрацьовані гірничі виробки.

**4.3. Розроблена технологія перероблення нагромаджених розчинів** калійних виробництв може бути реалізована у чотирикорпусній вакуум-випарній установі з використанням обладнання колишньої хлормагнієвої фабрики. Розчин копальні донасичують зворотними солями, відділяють кристали NaCl і направляють на кристалізацію шеніту. Шеніт відділяють і сушать з одержанням калійно-магнієвого добрива – калімагнезії, а розчин випаровують з виділенням натрію хлориду. Його фільтрують з одержанням технічної солі, а розчин подають на другу стадію випаровування. Одержану каїнітову суспензію методом гідросепарації очищують від кристалів натрію хлориду, згущують і повертають на кристалізацію шеніту, а освітлений каїнітовий (магнійхлоридний) розчин із концентрацією 30-32 %  $MgCl_2$  переробляють на кристалічний  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  або виводять із процесу як супутній продукт. Тверді відходи виробництва відсутні.

## Висновки

1. **Встановлено, що безпосереднє випарювання розчинів** калійних копалень викликає інтенсивну інкрустацію гарячих

поверхонь випарних апаратів через підвищену концентрацію йонів  $Ca^{2+}$  та гідрокарбонатів, що спричиняє часту зупинку випарного обладнання на промивання.

2. **Вперше встановлено, що під час розчинення зворотних калійно-магнієвих солей у розчинах калійних копалень за температури 40 °C залишається висока концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині, який надходить на випарювання, витяг  $K^+$  у добриво низький, а вміст хлору у добриві високий через недостатню ступінь розчинення зворотних калійно-магнієвих солей.**

3. **За температури 85 °C і більше відбувається кристалізація важкорозчинного лангбейніту і насиченість розчину зменшується. Через це витяг  $K^+$  у добриво знижується, а вміст у ньому хлору зростає.**

4. **Найменша концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині на випаровування, найвищий витяг  $K^+$  у добриво і найменший вміст у ньому хлору досягається за температури 70-80 °C.**

5. **Запаси високомінералізованих розчинів Домбровського розрізу та інших солевмісних об'єктів, заскладованих твердих соляних відходів, розроблені технології їх перероблення дають змогу організувати виробництво високоякісного безхлоридного калійно-магнієвого добрива - калімагнезії. Технічний натрій хлорид може знайти застосування у виробництві каустичної соди і хлору. Нагромаджені розчини Домбровського розрізу та інших солевмісних об'єктів поступово переробляють, а в пустоті розрізу переміщують заскладовані на поверхні землі тверді соляні відходи.**

6. **Готовими продуктами технології є калімагнезія із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  – 28,6;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl$  - 1,8 (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 30,0 %, який може бути використаний для одержання магnezіальних в'язучих, магній оксиду високої чистоти або кристалічного бішофіту.**

7. **Витяг калію у калімагнезію становить 92,9-94,3 %, магнію – 36,2-36,7 % і сульфатів – 87,0 – 94,3 %. На 1,0 млн. м<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу утворюється 110 тис. т калімагнезії, 230 тис. т технічної солі, 70 тис. т розчину магнію хлориду.**

8. **Перероблення нагромаджених розсолів дасть змогу вирішити питання стабілізації гірничих масивів на зупинених гірничо-рудних підприємствах, поступово зменшити площі хвостосховищ, а також переробити нагромаджені концентровані шахтні розчини на товарну продукцію.**

Таблиця 1

Залежність концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині на випаровування, витягу калію у добриво та вмісту у ньому СГ від температури розчинення зворотних солей у розчині Домбровського розрізу

Температура розчинення, $^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80	85
Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ у розчині на випаровування, %	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Витяг калію у шеніт, %	52,0	76,3	92,9	93,0	94,3	83,1
Вміст хлору у сухому продукті, %	6,83	2,15	1,80	1,72	1,85	2,06

#### Використані літературні джерела інформації

1. Костів І.Ю. Нагромаджені сольові розчини калійних копалень. Технологія їх перероблення / І.Ю. Костів, М.В. Карпець // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2008. – № 2 (18). – С 12-16.
2. Костів І.Ю. Розчини перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття. Одержання калімагнезії, технічної солі, розчину та кристалогідрату магній хлориду / І.Ю. Костів, Я.І. Басистюк, О.І. Держко // Хімічна промисловість України. - 2016. - № 3-4 (131-135). С. 37-43.
3. Пат. 114636 Україна, МПК (2017.01/ C01 D 5/12 (2006.01/ C01 F 5/40 (2006.01/ C05 D 1/02 (2006.01/ C05 D 5/00. Спосіб одержання шеніту з розчинів перероблення полімінеральних калійних руд / Я.І. Артус, І.Ю. Костів, О.І Держко заявка № 2015 02716; Заявл.25.03.2015 р.; Опубл. 10.07.2017 р., Бюл. № 3.

**Хацевич О. М.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»;

**Хухра В.В.** – член наукового товариства Калуського центру науково-технічної творчості учнівської молоді Івано-Франківського обласного відділу МАНУ;

**Костів І.Ю.** – головний спеціаліст державної установи НІОХім (м. Харків).

## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891:681.6-633

Ю. І. Андрусишин, Г.О. Сіренко

### Структура, властивості та технологія твердих мастильних матеріалів (огляд)

Тверді мастильні матеріали у вигляді порошків або спечених брикетів, суспензій, паст, покриттів набули за останні 40-50 років неабиякого значення, як одне із розв'язків актуальної проблеми змащування вузлів тертя за екстремальних умов, зокрема: за високих питомих навантажень, високих зсувних зусиль та контактних температур, стійкості до хемічно і корозійно агресивних середовищ.

**Ключові слова:** шаруваті тверді мастильні матеріали, графіт, дисульфід молібдена, нітрид бора, дителургійні диселеніди металів, згура, кокс, вуглецеві волокна

*Стаття постуила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020*

#### Вступ

Термін «тверді мастила» включає в себе досить широке коло різноманітних твердих речовин неорганічного та органічного походження, що забезпечують змащування поверхонь динамічного контакту твердих тіл, тобто запобігають процесам схоплювання, заїдання нано і мікрошорстких поверхонь, зменшення коефіцієнта тертя та зношування поверхонь. Тверді мастила можуть використовуватись у вигляді порошку, твердого покриття тощо [1].

**1. Перевага твердих мастил полягає** в тому, що у порівнянні зі рідкими мастилами, у пластичному стані вони є більш стабільними та надійними за важких умов експлуатації у вакуумі, в агресивних рідких та газових середовищах, за високих температур та швидкостях ковзання, значних питомих навантажень тощо.

Тверді мастильні матеріали виконують свої функції матриці з метою попередження безпосереднього трибологічного контакту та локалізації зсувних деформацій у шарі твердого мастильного матеріалу, що забезпечує зниження енергетичних витрат у процесі тертя та зношування, оскільки опір ковзанню у цих шарах істотно нижчий, ніж у матричному чи в композиційному матеріалі.

Важливою перевагою твердих мастильних матеріалів перед іншими видами мастил є зменшення зносу трибосистем машин і механізмів при їх запуску і зупинці, а також під час можливого виникнення ефекту "оливого

голодування" (наприклад, при запуску у вакуумі, в умовах низьких температур).

Головним чинником забезпечення змащувальної дії в контакті твердих тіл є формування плівки з малим опором зсуву. При цьому шорсткі поверхні твердих тіл сприймають механічне навантаження на невеликій частці номінальної площі і контакту, а зсув реалізується в плівці, тому опір ковзанню в цих умовах набагато нижче, ніж у випадку відсутності плівки в зоні контакту.

**2. Плівка твёрдозмащувальної речовини,** крім антифрикційної дії, має, також протизносні властивості. Оскільки в її присутності знижується ймовірність розриву когезійних зв'язків між нано- та мікрошорстких виступів поверхонь контактуючих тіл, знижується і ймовірність зношування контактуючих тіл. Важливо, що наявність твердого змащувального матеріалу на контактних поверхнях твердих тіл зменшує і можливість появи між ними твердих часток зношування, що мають абразивну дію. Перелічувані чинники призводять в результаті до зниження інтенсивності адгезійного і абразивного зношування[2].

**3. Тверді мастильні матеріали доцільно застосовувати** за умов, коли рідкі і пластичні мастила стають мало ефективними. Так, існують тверді мастила, які ефективні при екстремально високих навантаженнях (навіть до навантажень, що викликають руйнування контактуючих поверхонь), дуже високому вакуумі або в інертній атмосфері переміщення (застосування твердих мастил в атмосферних



умовах наведено на рис. 1 [3], екстремально високих і низьких (до криогенних) температурах, при роботі у глибокому вакуумі (у тому числі космічному), в умовах ядерної радіації, у рідкому кисні та різних агресивних середовищах.

При цьому тверді мастила ефективно змащують неметалічні пари тертя (скло, кераміку, полімерні композиційні матеріали) і не забруднюють навколишнє середовище.

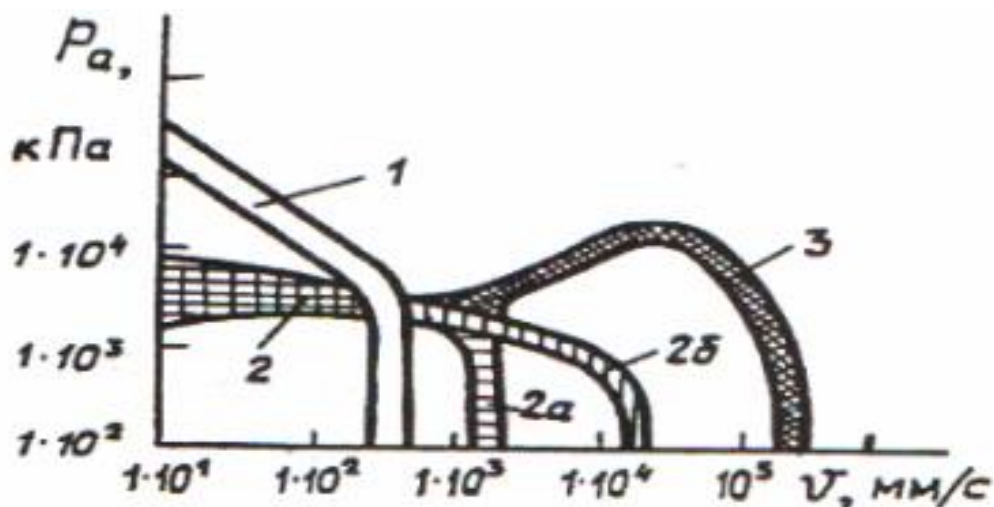


Рис. 1. Узагальнена залежність максимального значення швидкостей ( $v$ ) відносного переміщення контактних поверхонь і нормального тиску ( $P_a$ ) при наявності на контактних поверхнях: 1 – твердого мастила; 2а, 2б – пластичних мастил; 3- рідкої оливи [3].

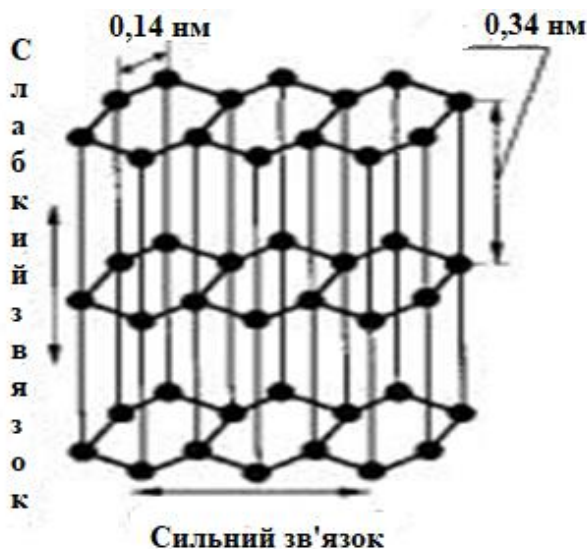


Рис. 2. Схема кристалічних ґрат графіту [9]

Тверді мастила мають двовимірну, трьохвимірну кристалічну або аморфну будову, а речовини з подібною будовою мають неоднакові фізико-механічні властивості за всіма напрямками, тобто вони анізотропні за напрямками. Вказані властивості кристалічних речовин визначаються, в першу чергу, величиною сил взаємодії та енергією зв'язку. Так, збільшення енергії зв'язку, зазвичай,

супроводжується зростанням твердості, міцності і температури топлення. Відомо, що анізотропність кристалів проявляється в тому, що по деяким площинам кристал може бути легше розколотий[4-6].

Тверді мастильні матеріали (ТММ) можуть також не належати ні до одного із первнів або структурних елементів пар тертя (наприклад, у вигляді порошку), можуть входити

як наповнювач композиційного матеріалу або покриття одного або двох частин трибосистеми. Крім того, можна виділити суміші ТММ з сполученими, які полегшують їх нанесення на робочу поверхню, і нові антифрикційні мастила, головними представниками яких є металографічні матеріали.

**4.Недоліком твердих мастильних матеріалів** є більш низьке відведення енергії тертя у формі тепла від поверхонь, а також відносно низький термін експлуатації [7].

**5. До найпоширеніших твердих мастил** у автотракторному та сільськогосподарському машинобудуванні відносять графіт, нітрид бору, дисульфід молібдену, політетрафторетилен.

**Блок термінів «тверді мастильні матеріали» розподілено на:**

**1) тверді неорганічні мастильні матеріали**

(цей термін застосовують до таких матеріалів, як графіт, дисульфід молібдену, диселенід молібдену, тальк, нітрид бору тощо);

**2) тверді органічні мастильні матеріали** (цей термін застосовують до твердих олив, мил, восків, пігментів тощо);

**3) м'які метали:** цина, оливо, цинк, індій, барій, мідь та стопи на його основі (мосяж, спиж);

**4) полімерні мастильні матеріали:**

поліетилени, флюорвмісні полімери (політетрафлюоретилени), поліамід, поліпропілен тощо;

5) хемічні та гальванохемічні покриття : сульфідні, фосфатні, оксидні [5-7].

**5.1 У табл. 1. приведені показники щільності, коефіцієнта тертя і гранично допустима температура експлуатації твердих мастильних матеріалів (сульфідів, селенідів і телуридів металів) [8].**

**5.2.Графіт є найбільш сталою кристалічною модифікацією вуглецю з яскраво вираженою шаруватою структурою (рис. 2) [9].**

У гексагональних кристалічних ґратках графіту розташовані атоми карбону, які зв'язані уздовж ліній шестикутників ковалентними зв'язками. Зв'язки між кристалічними площинами, відстані між якими здійснюються за рахунок слабких Вандервальсових сил, енергія яких на 3...4 порядки нижче, ніж у ковалентних зв'язках. Тому, зсувна міцність графіту в напрямках, рівнобіжним заповненими атомами Карбону кристалічним площинам, набагато менша, ніж у напрямках, що відповідають розриву ковалентних зв'язків [9].

Характеристика твердих мастильних матеріалів [8]

Таблиця 1.

Сполука	Кристалічна ґратка	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Коефіцієнт тертя	Гранично допустима температура експлуатації, К
BiS <sub>3</sub>	Ромбічна	7,40	0,07...0,14	773
CuS	Гексагональна	4,28	0,17...0,41	793
Cu <sub>2</sub> S	Гексагональна	5,60	0,18	723
MoS <sub>2</sub>	Гексагональна	4,80 - 5,16	0,02...0,30	1373
NbS	Моноклинна	5,90 - 6,00	0,04	1573
PbS	Кубічна	7,50 - 7,59	0,37	683
TaS <sub>2</sub>	Гексагональна	7,16	0,06	1773
WS <sub>2</sub>	Гексагональна	7,50 - 7,63	0,03...0,16	1673
NbSe <sub>2</sub>	Гексагональна	6,25	0,06...0,17	1623
TaSe <sub>2</sub>	Гексагональна	–	0,08	1173
MoSe <sub>2</sub>	Гексагональна	6,90	0,03...0,22	1623
WSe <sub>2</sub>	Гексагональна	9,00	0,02...0,18	1623
MoTe <sub>2</sub>	Гексагональна	7,80	0,10...0,34	1528
WTe <sub>2</sub>	Ромбічна	9,44	0,27...0,49	1293

Величина енергії зв'язку між структурними шарами графіту залежить від адсорбції сторонніх речовин. Пара води, кисень, вуглеводні,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  проникаючи в міжплощинні простори графіту, збільшують відстань між його шарами й знижують, тим самим, енергію зв'язку між ними. Тому, мастильні властивості графіту слабо виявляються у вакуумі і при температурі більш 473 К [10-12].

Найбільш сприятливі мастильні властивості графіту виявляються в присутності вологи. Ефект мастильної дії графіту визначається тим, що молекули води, що утримуються в повітрі, сорбуються в міжплощинних проміжках і ще більше послаблюють міжплощинні зв'язки. Під час втрати адсорбційних шарів води у вакуумі або внаслідок нагрівання або зниження атмосферного тиску антифрикційні властивості графіту погіршуються. При відсутності вологи коефіцієнт тертя поверхонь, розділених графітовим прошарком, досягає 0,3, у той час, як при наявності сорбованої вологи або інших речовин він складає приблизно 0,05. Ця обставина обмежує використання графітів. Однак у загальному машинобудуванні графіти знайшли широке застосування для мащення сухих нарізних сполучень, канатів і як добавку в трансмісійні оливи тощо [13].

Висока змащувальна властивість графітів за нормальних умов забезпечується завдяки здатності міцно зчіплюватися з поверхнею чавуна, криці, хрому та інших конструкційних матеріалів. За високих температур поява оксидного шару на поверхні графіту може поліпшувати його мастильні властивості. Цьому сприяє міцний зв'язок графітових плівок з оксидами металів, які беруть участь у терті та зношуванні. Високі мастильні властивості графітів виявляються під час змащення крицевих та мідних поверхонь, схильних до окиснення. З підвищенням температури міцність і модуль пружності графітів зростають. Тому, графіти не лише є термостійкими матеріалами та теплостійкими, а й не схильні до повзучості під час сильного нагрівання. Графіти мають високу температуру топлення (3273 К), високу електропровідність, пластичним графіт стає при температурі 2273 К. Тому, графіт є добрим високотемпературним мастилом й дуже ефективний для використання в щітках та інших ковзких електроконтактах. Необхідно відзначити також такі властивості графітів, як малу хімічну активність, стійкість до дії більшості кислот і лугів, практичну інертність до радіоактивного випромінювання [14-19].

Графіт надійно використовується як у складі компонента різних антифрикційних матеріалів: чавуна, композицій на полімерній основі, графітовмісних змащувальних матеріалів тощо .

**6. Нітрид бору** в модифікації, близький до графітів, має також гексагональну структуру з відстанню між атомами в площині базису , рівним 0,25 нм, між площинами базису – 0,5 нм [20].

На відміну від графіту площини спайності нітриду бора складаються з різних атомів (бор і нітроген). Механізм дії нітриду бора при терті та зношуванні твердих тіл схожий з графітами, однак значення коефіцієнта тертя більш високі. Це ймовірно пов'язано з підвищеною (у порівнянні з графітом) міцністю між поверхнями кристалітів. У високотемпературних умовах роботи трібосистеми (до 1173 К) високі результати дає використання суміші графіту з нітридом бора. Графітні плівки забезпечують мащення до температури 773 К, а нітрид бора – в інтервалі температур 773 – 1173 К. Трибологічні характеристики графіту і нітриду бора наведені в таблиці 2 [21].

Нітриду бора забезпечує низький коефіцієнт тертя (0,15 при 873 К) в умовах високих температур [22].

**7. Високі трибологічні властивості мас також дисульфід молібдену  $\text{MoS}_2$**  – природний мінерал (молібденіт), можливе також використання синтетичного дисульфиду молібдену.

Дисульфід молібдену ( $\text{MoS}_2$ ), як і графіт має шарувату гексагональну кристалічну структуру (рис 3.) [23]

Шари сульфуру, які утворюють поверхні кристала  $\text{MoS}_2$ , забезпечують сильну адгезію до поверхні металу. Крім того, змащувальна дія дисульфиду молібдену так само, як і графіту, заснована на його кристалічній структурі з дуже малою поверхневою енергією базисних площин. Відстань між атомами сульфуру, що знаходяться в різноманітних шарах кристалу, значно більша, ніж відстань між шарами. Тому, слабкі зв'язки між шарами сульфуру забезпечують вільне переміщення шарів відносно один одного. З другого боку, всередині шару діють сильні ковалентні зв'язки між Мо і S, забезпечуючи високу міцність базисних шарів. Вказана анізотропія (розщеплення шарів у певній площині) у будові кристалічної решітки  $\text{MoS}_2$  виражена тим сильніше, чим чистіша речовина. Тому найбільш ефективно мастильні властивості  $\text{MoS}_2$  виявляються в умовах вакууму. На відміну від графіту, при наявності води коефіцієнт тертя  $\text{MoS}_2$  та спрацьовування збільшуються.

Дисульфід молібдену може сприймати статичні навантаження до  $3 \cdot 10^3$  МПа і динамічні - до  $10^1$  МПа, тобто він практично працездатний до тисків, рівних границі текучості багатьох металів. Для підвищення довговічності антифрикційних покриттів на основі дисульфиду молібдену до нього додають сульфіди, селеніди і

телуриди деяких металів у якості модифікаторів. [24-28]

Вважаю також перспективним використання  $\text{MoS}_2$  разом з графітом у різних пропорціях у залежності від вимог до ТММ.

До недоліків дисульфиду молібдену слід віднести те, що він легко окислюється. При підвищених температурах  $\text{MoS}_2$  окислюється до триоксиду молібдену, що негативно впливає на мастильні властивості й адгезію дисульфиду молібдену до поверхні металу.

Дисульфід молібдену найбільш ефективний у різноманітних вузлах тертя ковзання (шарніри, важелі, шліцьові та різьбові з'єднання, ланцюгові та зубчасті передачі та ін.) [29].

Перевагами графіту і дисульфиду молібдену є те, що вони часто зустрічаються в Природі у вигляді мінералів, що добуваються промисловими способами.

**8. Серед інших твердих мастил** слід відмітити такі матеріали, які мають шарову структуру, зокрема: тетраборат натрія ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), йодид свинцю ( $\text{PbI}_2$ ), а також інші сульфідні та селенідні важких металів:  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ . У більшості випадків вони виявляють високу антиокисну і хімічну стабільність, електропровідність. Вони використовуються у вигляді порошків, суспензій та антифрикційних лакових покриттів. За умов глибокого вакууму  $\text{WS}_2$  за стандартної температури знижує значення коефіцієнта тертя аналогічно  $\text{MoS}_2$  і досягає значення 0,065. Фторований графіт, який використовують у вигляді високодисперсного порошку або у вигляді поліамідного лакового

покриття, виявляє кращі змащувальні властивості, ніж власне сам графіт [30-35].

Основні фізико – хімічні властивості твердих мастильних матеріалів наведені в таблиці 3 [35].

**9. Графен був названий «королем нових матеріалів»**, оскільки він має кращу електричну провідність і теплопровідність з найтоншою товщиною і максимальною інтенсивністю. Крім того, мастильна промисловість демонструє великий ринковий потенціал графену. Зараз спостерігається процес дослідження властивостей графену, тому що як тверде мастило графен малодосліджений.

Графен модифікованого твердого мастила не тільки в практиці дисперсійної стабільності складу, а й його мастильних матеріалів, але також встановив стандартну і оціночну систему для визначення його добавок [36]. Конкретні мастильні матеріали, модифіковані графеном, показали значне поліпшення в відношенні опору і зниження тертя при екстремальному тиску. Це забезпечує новий прорив для рішень довготривалих рецесивних проблем, таких як тертя і зношування головних компонентів при жорстких умовах експлуатації. LiuGong має намір створити 3 види матеріалів для Графен-модифікованого мастила і домогтися застосування їх в продуктах CE LiuGong. Ці наміри також включають запуск корелятивних продуктів і деталей. Грунтуючись на нових продуктах і технологіях, розроблених на основі графена, вартість промислової продукції LiuGong Lubricants Company, ймовірно, збільшиться на 20%.

Таблиця 2

Характеристики графіту і нітриту бора [21]

Матеріал	Коефіцієнт тертя		Вакуум, Па
	на повітрі	у вакуумі	
Графіт:			
природний	0,19	0,44	$6 \cdot 10^{-7}$
піролітичний	0,18	0,50	$6 \cdot 10^{-7}$
Нітрид бора	0,25	0,70	$2 \cdot 10^{-7}$

**10. В якості протекторних механічних мастил** широко використовують безперервні полімерні покриття із термопластичних і терморективних полімерів. До полімерів, що використовують в якості ТММ, відносять поліетилени, нейлон, капрон і політетрафторетилен.

**Політетрафторетилен (ПТФЕ)** являє собою термопластичний матеріал, який має унікальні антифрикційні властивості. Молекули цього полімеру являють собою міцні вуглецеві ланцюги з елементарним кільцем у вигляді  $-\text{CF}_2-$  з надзвичайно слабкими міжмолекулярними зв'язками. ПТФЕ створює поверхні з дуже малою

енергією, що забезпечує ефективну змащувальну дію. Висока хемічна інертність полімеру та його нездатність сорбувати вологу дозволяють використовувати ПТФЕ у найрізноманітніших умовах, включаючи вакуум, різні газові середовища, підвищені та низькі температури. Можливості ПТФЕ розширені із-за широкого варіювання його кристалічності.

В процесі тертя та зношування [32-40] молекули ПТФЕ переносяться на відповідну контактну поверхню і орієнтуються в напрямку ковзання. При помірних навантаженнях і швидкостях ПТФЕ перевищує усі ТММ, однак в умовах підвищених навантажень і швидкостей

зношування і тертя цього полімерного покриття різко збільшується. Крім того, ПТФЕ має низьку теплопровідність, малу механічну міцність,

великий коефіцієнт лінійного розширення і незначну адгезію до покритої поверхні [38].

Таблиця 3. [35]

Фізико-механічні властивості шаруватих твердих мастильних матеріалів

Показники	Тверді мастила						
	графіт	BN	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	NbSe <sub>2</sub>
d, нм	0,246	0,252	0,316	0,3288	0,3290	0,3187	0,3439
c, нм	0,675	0,669	1,232	1,290	1,297	1,2525	2,5188
c/d	2,74	2,66	3,90	3,92	3,94	3,9	7,32
густина, кг/м <sup>3</sup>	1400- -1700	2250	4800	6900	9220	7400	6250
тердість за Моосом (спресовані зразки)	1-1,5	1-2	1-2	1-2	1	1	1
модуль пружності під час стискання, МПа	5050	2280	8500	–	–	–	–
температура окиснення на повітрі, К	728	1073- -1173	673	673	623	783	623
температура розкладу у вакуумі, К	–	–	1373	1623	1623	1673	1623
температура топлення, К	3925	3273	1458	1473	1473	–	1073
електропровідність	висока	низька	напівпровідник				висока

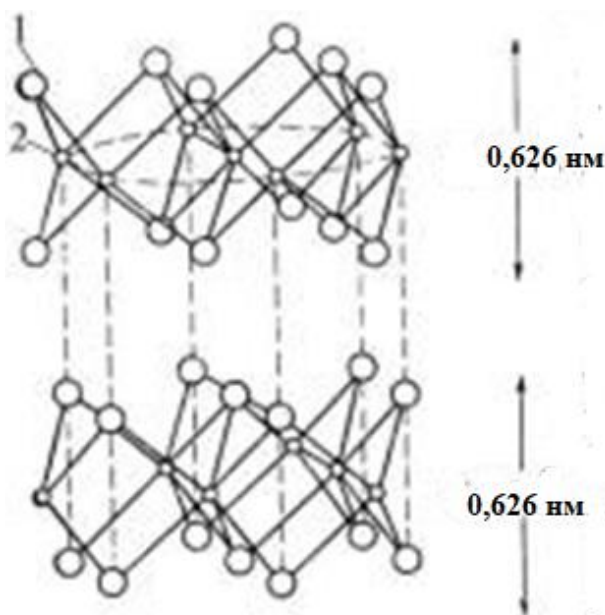


Рис. 3. Кристалічна гексагональна структура дисульфіду молібдену: 1 – молібден; 2 – сульфур [23].

**11. Ефективність використання твердих мастильних матеріалів** залежить від конструкції

трибосистеми, підготовки її поверхні контакту й способу нанесення на поверхні [39]. Тверді

мастильні матеріали наносять: у порошковидній формі, у вигляді суспензії, пасти, лакових покриттів, металевої плівки з м'якого металу й хемічних покриттів із солей металів. Тверді мастильні матеріали можуть бути використані також як домішки, які суттєво підвищують ефективність рідких олів і пластичних мастил. Суспензії з твердими мастильними матеріалами можна вводити в моторні, трансмісійні, гідравлічні оливи й мастильноохолоджувальні технологічні засоби (рідини) для поліпшення їх антифрикційних властивостей під час механічної обробки металів[40].

#### Висновки:

1. Хімічна модифікація поверхонь твердих мастил дає очікування від таких комплексних і модифікованих структур твердих мастил нових трибологічних властивостей.

2. Покращення антифрикційних властивостей графіту можна досягти завдяки

вкоріненню між шарами солей, металів, халькогенідів металів і додавання вуглецевих волокон.

3. Дисульфід молібдену ефективно працює у дуже жорстких умовах: агресивному середовищі, вакуумі, радіації, надвисоких або наднизьких температурах тощо.

4. Стабільність трибохарактеристик у широкому інтервалі зовнішніх впливів дозволяє рекомендувати  $\text{MoSe}_2$  і  $\text{WSe}_2$ , які отримані обробкою металів у парах Se, для вузлів тертя різного призначення.

5. Нітрид бору забезпечує адекватне змащування за температур вищих за температури окиснення на повітрі графіту і  $\text{MoS}_2$ , тому його пропонується використовувати як високотемпературне мастило.

6. Графен перебуває на стадії дослідження як твердий мастильний матеріал.

#### Використані джерела інформації

1. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – Київ: Техніка, 1985. – 196 с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
3. Сич А.М., Нагорний П.Г. Основи матеріалознавства. Ч.І. Хімія твердого тіла: Навч. посібник. – 2-ге вид. [Ред. О.В. Литвинова]. – Київ: Укр. фітосоціологічний центр, 2008. – 164 с.
4. Сич А.М., Нагорний П.Г., Павленко В.О. Основи матеріалознавства. Ч.ІІ. Функціональні неорганічні матеріали: Навч. посібник [Ред. О.В. Литвинова]. – Київ: Укр. фітосоціологічний центр, 2006. – 184 с.
5. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Кузишин О.В. Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків: Монографія. [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Прив. підпр. Петраш К.Т., 2015. – 336 с. 500 1
6. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: Монографія [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230 с.
7. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Теплофізичні властивості полімерних композитів [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292 с.
8. Химические и физические свойства углерода [Под ред. Ф. Уокера]. – Москва: Мир, 1969. – 367 с.
9. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко В.В. Сучасні паливномастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч.2. Мастильні матеріали: Монографія. [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2017. – 288 с.
10. Сулима І.В., Сіренко Г.О. Тверді мастильні матеріали (огляд). - Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Випуск XX (2016), - С. 4-18
11. Васильев Ю.Н., Исследование влияния адсорбции на смазывающую способность графита и проблема создания высокотемпературных антифрикционных графитовых материалов: автореф. доктор. дис. - Физико-химич. ин-т им. Л.Я. Карпова, Москва, 1975.
12. Материалы будущего: Перспективные материалы для народного хозяйства [Под ред. А. Неймана] / Пер. с нем. А.Г. Екимова, Н.А. Катуркина, В.В. Михайлова; под ред. В.Н. Красовского. – Ленинград: Химия, 1985. – 240 с.
13. Сіренко Г.О., Кириченко В. І., Сулима І. В. Фізико –хімія паливно-мастильних матеріалів [Монографічний підручник (спеціальний курс лекцій) ]/ За ред. Сіренка/ Прикарп. нац.ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ : Вид. Супрун В. П., 2017. – 508 с.
14. Борик В. В. Кристалохімія точкових дефектів та їх комплексів і термоелектричні властивості на основі  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnTe}$ ,  $\text{GeTe}$ // Автореф. Дис. к. х. н. за спец. 02.00.21. – хімія твердого тіла. – Івано-Франківськ : Прикарп. нац. ун-т, 2010.- 24 с.
15. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків – термостійких полімерів та вуглецевих волокон// Дисерт. д. т. н. за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Київ: Ін-т проблем матеріалознавства НАНУ, 1997. – 537 с.
16. Вайштейн В. Э., Трояновская Г.И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. – Москва: Машиностроение, 1968. – 180 с.
17. Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения/ Пер. с англ. под ред. Е. С. Головиной, О. А. Цихоновой. – Москва : Мир 1965. – 256 с.

18. Воронков Б. Д. Подшипники сухого трения. – Ленинград: Машиностроение, 1968. – 140 с.
19. Брейтуэйт Е. Р. Твердые смазочные материалы і антифракционные покрытия/ Пер. з англ. С. Д. Ключенева/ Под ред. В. В. Сеницына. – Москва: Химия, 1967. – 320 с.
20. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 255 с.
21. Веселовский В. С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. – Москва: Наука, 1966. – 227 с.
22. Каррол – Порчинський Ц. Материалы будущего: Термостойкие и жаростойкие волокна и волокнистые материалы / Под ред. Н. В. Михайлова. – Москва: Химия, 1966. – 239 с.
23. Пластические смазки и твердосмазочные покрытия // Труды ВНИИ НП. – Москва: Химия, 1969. – 288 с.
24. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие/ Пер. с англ. С. В. Бухарова, С. Г. Кулик, Г. П. Чалых, В. Г. Шевченко/ Под ред. П. Г. Бабаевского. – Москва: Химия, 1981. – 736 с.
25. Изготовление и эксплуатация деталей из новых антифрикционных углеродистых материалов, работающих без смазки// Обзор по международной тематике. - №3/ 42-70/ Состав. Д. Н. Фельдман, Р. И. Дубровский. – Москва: ГОСТ НТИ, 1970. – 38 с.
26. Свойства и применение антифрикционных самосмазывающихся материалов// Сб. трудов ЦНИИ информации и технико- эконом. исслед. в цвет. металлургии/ Под ред. Л. Б. Христановой, В. Д. Белогорского. – Москва: Минцветмет, 1970. – 146 с.
27. Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии: Каталог – справочник/ Под ред. В. П. Соседова, Т. А. Соккера. – Москва: ЦНИИ информации и технико-эконом. исслед. в цветной металлургии, 1970.- 73 с.
28. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты, / Под ред. Л. В. Черешкевича. – 2-е изд., доп. – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192 с.
29. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. – Ленинград: Химия, 1978. – 231 с.
30. Сіренко Г. О., Солтис Л. М., Сулима І. В. Фізико-хімія поверхні вуглецевих твердих мастил// Тези допов. ІХ Укр. наук. конф. Студентів, аспірантів, молодих вчених. – Вінниця, 29 – 30.03.2016. – 159 с.
31. Складанюк М. Б., Сіренко Г. О., Солтис Л. М. Створення присадок на основі лігандів комплексних сполук купрум (II) та їх антифракційні властивості// Матеріали Х міжнар. конф. «Розвиток наукових досліджень 2014». – Полтава: 24 – 26.11.2014. – Полтава: «Інфорграфіка», 2014.- с.88-90.
32. Крагельский Н. В. и др. Трение и износ в вакууме/ И. В. Крагельский, Н. М. Любарский, А. А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с.
33. Вольченко А. И. и др. Трибология, электротермомеханические основы, анализ и синтез на нано-, микро- и милли-уровнях и технические приложения: Учебник/ А. И. Вольченко, М. В. Киндрачук, Д. А. Вольченко и др. / Под ред. А. И. Вольченко. – Київ – Краснодар: Нац. авиац. ун-т (Київ), 2015. – 371 с.
34. Алисин В. А. и др. Трение, изнашивание и смазка: Справочник: в 2 –х книгах. Кн. 1/ В. А. Алисин, А. Я. Алябьев, А. М. Архаров и др. / Под ред. И. В. Крагельского, В. В. Алисина. – Москва: Машиностроение, 1978.- 400 с.
35. Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твёрдых тел. Ч II. / Пер. с англ. Н. М. Михина, А. А. Силина/ Под ред. И. В. Крагельского. – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.
36. Гаркунов Д. Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 421 с.
37. Польцер Г., Майсснер. Основы трения и изнашивания/ Пер. с нем. О. Н. Озерского, В. И. Пальянова/ Под ред. М. Н. Добичена. – Москва: Машиностроение, 1984. - 264 с.
38. Крагельский И. В. Трение и износ. – изд 2-е, перероб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
39. Костецкий Б. И. Трение, смазка и износ в машинах. – Київ: Техніка, 1970. - 396 с.
40. Киндрачук М. В. и др. Трибология: Підручник/ М. В. Киндрачук, В. Ф. Лабунець, М. І. Пашенко, С. В. Корбут. – Київ: Вид. Нац. авиац. ун-ту «НАУ –друк». – 2009. - 392 с.

## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891.22.

Н.В. Шмальцер, Г.О. Сіренко

### Використання рослинних олив як мастильних матеріалів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Розглянуто застосування рослинних олій (олив) у вузлах тертя металевих пар. Приведена аналіза властивостей рослинних олив антифрикційного призначення та шляхи їх хемічної модифікації.

**Ключові слова:** рослинні олії, мастильні оливи, тертя, зношування, властивості, хемічна модифікація.

*Стаття поступила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020*

**1. У роботі [1] наведено окремі випадки застосування рослинних олив, а саме:**

- **пальмової оливи** у складі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів - для обробки металів;
- **ріпакової оливи і оливи з суріпці** у сульфидованому вигляді для антифрикційних присадок;
- **бавовняної оливи** у вихідному, гідрованому або сульфидованому стані - для багатофункціональних присадок;
- **сосвої оливи** - для протизносних і антифрикційних присадок.

**2. Розглядаються [2] концептуальні підходи** до вирішення проблеми переробки технічних олив (ТО) у проміжні і цільові біопродукти для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохімічні та інші аспекти проблеми. Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової олії в базові біоматеріали, які характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю технології тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій на основі ТО.

Розроблено механізм трибохімічної взаємодії нових біоолив із поверхнями металів вузлів тертя, а також його впливу на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості як олій, так і змащувальних олив. Практичне значення роботи

[2] підтверджене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічними дослідженнями нових матеріалів.

**3. Досліджено [3] вплив ріпакової і соняшникової олій** на індекс в'язкості олійнооливних композицій. Показано, що введення до складу базових нафтових олив згаданих олій покращує їх в'язкісно-температурні властивості і уможлиблює отримання високоіндексних оливних композицій.

Підвищення індекса в'язкості нафтових олив можливе за рахунок введення до їх складу компонентів з високими в'язкісно-температурними властивостями. До таких компонентів віднесено соняшникову і ріпакову олії, які можна отримати з відновлювальних джерел сировини.

Основними перевагами згаданих олій є високий індекс в'язкості, кращі порівняно з нафтовими оливами, трибологічні характеристики, екологічна безпечність, а для ріпакової олії – її доступність. Очевидно, цим можна пояснити зацікавленість у використанні рослинних олій як змащувальних матеріалів і проведенні досліджень у цьому напрямку. Так, відомі роботи з дослідження можливості покращання термічної стабільності рослинних олій; використання соняшникової олії для змащування двигунів. У той самий час відсутні публікації з впливу рослинних олій на в'язкісно-температурні властивості оливо-олійних композицій.



**4. Розглядаються [4]** концептуальні підходи до розв'язання проблеми переробки технічних олій (ТО) в проміжні і цільові біосинтетичні продукти і матеріали із визначеними властивостями для різних галузей і, зокрема, для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохімічні та хеммотологічні аспекти проблеми.

Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової та соєвої олій, а також їх композицій з рициновою олією в базові біоматеріали, що характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій. Розроблений механізм трибохімічної взаємодії нових біоолив із поверхнями вузлів тертя та їх вплив на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості олій і одержаних з них олив. Практичне значення роботи підтвержене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічним дослідженням нових матеріалів.

**5. Одним із альтернативних ресурсів [5]** для виготовлення біодеградуючих змащувальних матеріалів можуть стати тваринні та рослинні жири після попередньої очистки – рафінації, які представляють собою суміш різних за складом ацилгліцеридів та інших речовин у відносно низькій концентрації. Триацилгліцериди структурно схожі до нафтових базових олив та являються ключовим компонентом при виготовленні біодеградуючих змащувальних матеріалів.

Використання мастил на основі тваринних жирів обмежується, через їх низьку в'язкість та здатність до окиснення в процесі експлуатації. В статті [5] описано процес окиснення тваринних та рослинних жирів, проведено порівняльну аналіз для визначення подальших перспектив використання їх в якості мастильних матеріалів.

**6. У роботі [6] оцінено трибологічні властивості** високоолеїнових рослинних олій в порівнянні з синтетичними моторними мастилами для двотактних двигунів. Розв'язано проблему оптимізації складу присадок в базових рослинних оліях, описано лабораторні випробування модельних трибосистем двотактного двигуна з визначенням швидкості зношування і сили тертя. Відзначено інтенсифікація прояву ефекту Ребіндера на металевих поверхнях тертя при використанні рослинних олій.

**7. Завод «АРІАН» провів дослідження [7]** щодо застосування ріпакової олії у виробництві гідравлічних, індустріальних і трансмісійних олив. В результаті проведеної

наукової роботи завод не рекомендує у виробництві саме моторних олив використовувати ріпакову олію як компонент, тому, що при підвищених температурах воно зазнає небажане розкладання і деструкцію. При виробництві моторних олив вищих серій заводом використовуються суміші поліальфаолефінових і нафтових компонентів.

**8. Розроблена [8] "Концепція про доцільність організації виробництва в Україні паливно-мастильних матеріалів із рослинних олій"**, яка враховує прогностичні потреби у рослинних оліях певної якості, а також у біопаливах і мастильних матеріалах на їх основі, напрями їх застосування в різних галузях господарства з акцентами на доцільність і ефективність використання ріпакової олії. У лабораторних умовах розроблено екологічно прийнятні моторні, індустріальні, трансмісійні й гідравлічні оливи, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем для нафтогазодобувної промисловості та інші поверхнево-активні речовини різного практичного призначення, які за якістю не поступаються і є конкурентоспроможними імпортованим аналогам.

**9. Розглянуто [9] переваги використання рослинних олій,** зокрема, ріпакової, для заміни нафтопродуктів.

Виявлено, що найсуттєвішою владою ріпакової олії (та й взагалі рослинних олій) у чистому вигляді, є недостатня термічна і термоокиснювальна стабільність. Проте відмінні в'язкісно-температурні характеристики в широкому діапазоні напруг зсуву, дають підстави для використання ріпакової олії для створення оливи для двотактних двигунів, де низька термічна й окиснювальна стійкість істотного значення не мають, оскільки у цих двигунах відсутній картер, а, отже, і нагрів палива й оливи при високих температурах, і в кожному робочому такті відбувається повне згорання оливи, яка подається разом з паливом.

Відзначено, що біооливи моторні характеризуються покращеними в'язкісно-температурними властивостями, температурою спалаху понад 200 °С, біорозкладаваністю за СЕС-L-33-T-82 понад 97% і за базовими показниками відповідають сучасним вимогам - забезпечують високу чистоту двигуна, високі пускові характеристики при холодному і гарячому старті, бездоганний стан поршневих кілець і захист їх від зношування та корозії, а також екологічність.

Завдяки антикорозійним властивостям такі оливи можуть використовуватись також для внутрішньої консервації двотактних двигунів на період зберігання, транспортування і сезонного виведення технічних засобів з експлуатації. Важливою є і та обставина, що використання власної відтвореної рослинної сировини дозволяє в 2-4 рази зменшити вартість біооливи

у порівнянні з аналогічними імпортованими оливами, які закуповуються в Швеції чи Німеччині.

Олива для гідравлічних систем будівельної, дорожньої, піднімально-транспортної та іншої техніки, яка експлуатується на відкритому повітрі, а також у гідравлічних системах металообробних верстатів, пресовому й іншому промисловому гідравлічному обладнанні, відноситься до мастил змішаного типу і поєднує в собі біорозкладаваність та покращені в'язкісно-температурні властивості рослинних олій з високою термоокисною стійкістю нафтових олів.

**10. Розглянуто [10] деякі особливості впливу** олів рослинного походження на основні показники мастильних матеріалів під час механічної обробки. Показано основні технологічні та екологічні аспекти МОТС(мастильно-охолоджуючих технологічних засобів) рослинного походження.

Показано [10], що МОТС на рослинній основі, мають високі мастильні властивості, суттєво змінюють механізм контактних процесів, знижуючи роль адгезійних явищ, обумовлюючи у порівнянні з дією МОТС на основі мінеральних олів у 1,5-2,0-кратне зменшення геометричних параметрів загальмованих шарів і наростів, довжини контакту стружки з передньою поверхнею інструмента. У показниках, що відображають об'ємні процеси дії МОТС рослинної природи, підкоряючись загальним закономірностям впливу середовищ, фіксується, рівним таким МОТС на мінеральній основі, а саме рівнем їх швидкості і питомих контактних навантажень. Другим обмеженням є температура з верхнім рівнем 350-400 °С, що визначає межу їх застосування низькорезимним операціями конкретизує завдання пошуку нових способів їх впровадження у виробництво.

**11. У статті [11] порівнюються вихідні** характеристики тваринних жирів та рослинних олій як основи для мастильних матеріалів. Порівнюють вміст жирних кислот, залежність в'язкості від температури, швидкості зсуву для рослинних олій та тваринних жирів, а також для гліцеридів синтезованих на їх основі.

**12. У роботі [12] запропоновано енергетичний параметр** - питома робота зношування тестового матеріалу у випробуваній мастильному середовищі, який пов'язаний з роботою тертя на видалення обсягу матеріалу з поверхні тертя. Зазначений параметр оцінює діапазон роботи протизносних присадок у змащувальному матеріалі і дозволяє диференціювати ефективність протизносних присадок. На підставі проведених експериментальних досліджень з оцінки трибологічних властивостей мастильних матеріалів і робочих рідин різного призначення зроблено висновок, що в математичних моделях

за розрахунком швидкості зношування і коефіцієнта тертя необхідно використовувати інтегральний показник, який є більш чутливою характеристикою в порівнянні з іншими параметрами і базується на енергетичних теоріях тертя та зношування.

**13. У статтях [13,14] розглянуто перспективи використання рослинних олій** як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Визначено основні фізико-математичні та трибологічні характеристики мастильних матеріалів на основі рослинних олій в порівнянні з синтетичними та нафтовими оливами. Визначена швидкість зношування модельних трибосистем при використанні мастил на основі рослинних олій.

Виділено значний недолік мастильних матеріалів на основі рослинних олій такий, як їх здатність до піноутворення, що може викликати труднощі в експлуатації агрегатів з циркуляційною системою змащування. Також вони схильні до окиснення під час зберігання та в процесі експлуатації. Проте, такі недоліки можна усунути шляхом підбору присадок.

**14. Досліджено [15] реакцію взаємодії** сульфуру з метиловими естерами ненасичених жирних кислот рослинних олій та вплив технологічних параметрів на властивості сульфуровмісних сполук. Вивчено активуючу дію різних добавок на хід реакції і вихід продукту, а також їх вплив на антикорозійний захист. Встановлено, що під час сульфурування перегнаних метилових етерів активатори одноразово виконують функції інгібітора корозії, тоді як у випадку неочищених вихідних продуктів для забезпечення необхідних антикорозійних властивостей слід додатково вводити пасиватори. Показано, що синтезовані продукти з підвищеним вмістом сульфуру забезпечують низький коефіцієнт тертя, що дає підстави рекомендувати їх до застосування в якості протизношувальних присадок до мастильних матеріалів, які працюють у режимі тертя та зношування в агресивних середовищах.

**15. У статті [16] розглянуто перспективи використання рослинних олій** як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Виконано обґрунтування експлуатаційних вимог до рідких олів та робочих рідин на базі рослинних олій.

До позитивних якостей рослинних олій віднесено те, що вони мають високий індекс в'язкості (I V), який становить 162-163, тоді як у нафтових олів величина індексу в'язкості складає 80 – 100. Високий індекс в'язкості забезпечує зниження механічних втрат на тертя при низьких температурах та дає можливість легкого запуску двигуна в зимовий період експлуатації.

Суттєвою перевагою рослинних олій є змащувальні властивості, які визначалась

відповідно до ГОСТ 9490-75. Змашувальна властивість рослинних олій значно перевищує нафтовий показник зносу ( $D_i$ ), який характеризує протизносні властивості мастильного матеріалу і складає для соняшникової олії  $D_i=0,31$ мм, а ріпакової олії  $D_i=0,30$ мм, тоді як для нафтових олів цей показник складає: для моторної оливи М10Г2к –  $D_i=0,40$ мм., для трансмісійної оливи ТАД-17И –  $D_i=0,40$ мм, для гідравлічної оливи МГЕ-46В –  $D_i=0,40$ мм. Такі показники були отримані завдяки жирнокислотному складу рослинних олій, які містять олеїнову та інші жирні кислоти, що є досить потужними поверхнево-активними речовинами. Також значення показника зносу було порівняно з моторною оливою для двотактових двигунів ТАКТ-2Т ( $D_i=0,63$ мм), та високоочищеної нафтової авіаційної оливи МС-20 (без присадок) ( $D_i=0,90$ мм). Що стосується критичного навантаження ( $P_k$ ) та навантаження зварювання ( $P_z$ ), рослинні олії поступаються тільки оливам М10Г2к та ТАД-17И. Це пояснюється тим, що дослідні зразки рослинних олій, на відміну від нафтових олів, не містять ніяких протизадірних присадок. Для досліджуваних зразків рослинних олій показник критичного навантаження ( $P_k$ ) склав 617Н, а показник навантаження

зварювання ( $P_z$ ) – 1568Н. Відповідно для нафтових олів: МГЕ-46В,  $P_k=490$ Н,  $P_z=1568$ Н; ТАКТ-2Т:  $P_k=617$ Н,  $P_z=1568$ Н; МС-20  $P_k=617$ Н,  $P_z=1568$ Н.

Також до переваг рослинних олій слід віднести швидке та повне біологічне розщеплення при потрапленні в ґрунт або воду, а також те, що вони мають відновлювальну природу походження. Що стосується інших експлуатаційних показників, то вони приблизно однакові з нафтовими оливами.

**16. Значну частину промислових продуктів нафтохемії**, зокрема оливи та пластичні мастила, виробляють з використанням нанотехнологій, що описано в статті [17]. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дають змогу краще досліджувати процеси, що відбуваються під час отримання та експлуатації олів і мастил. Тиксотропний надлужний сульфат кальцію одержують у трифазних зворотних емульсіях, краплі водно-метанольної фази, яких можна вважати мікронанореакторами. Високі експлуатаційні характеристики високолужних додатків і надлужних мастил можна пояснити, розглядаючи міцели цих систем як нанореактори.

## Використані літературні джерела інформації

1. Федорів А.С., Литвин Б.Л. Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд)// Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія.. – 2009. – № 7. - С. 24–28.
2. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Якісні мастильні біоматеріали з технічних. Стан і перспективи переробки.// Хімічна промисловість України.-2008.-№3(86).- С.9-18.
3. Паславський Я. В. Дослідження рослинних олій як перспективних компонентів високоіндексних оливних композицій / Я. В. Паславський, Н. М. Бакланова, М. Я. Удич // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 321–324.
4. Бондаренко К. В. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контекст і екобезпечних технологій одержання і використання / К. В. Бондаренко, С. В. Бойченко, В. В. Кириченко // 36. наук. праць. / Вінниц. Нац. аграр. ун-т. Сер.: Техн. науки. – 2011. – № 7. – С. 44-50.
5. Присяжна К.О., Гребенець Ю.М., Макар Р.В. Альтернативна сировина виготовлення біодеградуючих мастильних матеріалів // Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015.- 361-364 с.
6. Войтов В. А. Трибологические свойства моторных масел для двухтактных двигателей внутреннего сгорания на растительной основе / В. А. Войтов, И. И. Сысенко, А. Г. Кравцов // Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів. - 2014. - № 1. - С. 15-30.
7. Раповые «биомасла» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: [http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=311](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=311). – Название с экрана.
8. Поп Г. С. Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів із рослинних олій / Г. С. Поп // Катализ і нефтехимия. – 2003. – № 12. – С. 21 – 26.
9. Г. С. Поп, д. х. н.; Л. Ю. Бодачівська. Екологічносприятливі джерела енергії, мастильні матеріали і поверхнево-активні речовини на базі рослинних олій.// Збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції “Перший Всеукраїнський з’їзд екологів”.- Вінниця, 4-7 жовтня 2006 р.-С. 149-153.

10. Кудашев С.М., Биковський С.В. Використання МОТС рослиної природи в технології машинобудування.// Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві-Херсон.-2015.-Вип. №3(8)-171-175 с.
11. Мандзюк І. Тваринні жири, як альтернативна сировина для розробки складів змащувальних матеріалів / І. Мандзюк, К. Присяжна // Science and Education in Australia, America and Eurasia: Fundamental and Applied Science : The 1st International Academic Conference (Australia, Melbourne, 25 June 2014) : Papers and commentaries. – Melbourne : “Melbourne IADCES Press”, 2014. – Vol. I. – P. 75-78.
12. Войтов В.А., Левченко А.В. Интегральный критерий оценки трибологических свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине. \\ Трение и износ. 2001,- Т. 22, №4, С. 441-447.
13. Войтов В.А., Левченко А.В. Лабораторный метод оценки смазывающих свойств моторных масел на четырехшариковой машине трения. Весник ХДАДТУ, 2002.- Вип.17, С. 42-48
14. Войтов В.А., Кравцов А.Г., Сисенко И.И. Перспективы использования растительных масел для изготовления смазочных материалов и рабочих жидкостей. Motrol. Lublin, 2013.- Vol. 15, №7, С. 56-62.
15. Кравчук Г.Г. Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості / Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главаті // Катализ и нефтехимия. — 2001. — № 9-10. — С. 67-72.
16. Войтов В.А., Кравцов А.Г. Перспектива використання біоолив у вузлах тертя сільськогосподарської техніки із забезпеченням надійності та екологічності експлуатації // Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області.- 2009 р.- Вип. 6.-С.229-234
17. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Ішук, М.А. Альтшулер // Катализ и нефтехимия. — 2005. — № 13. — С. 1-8.

Автори:

**Шмальцер Наталія Володимирівна** – аспірант кафедри хімії

**Сіренко Геннадій Олександрович** – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії.

---

---

## МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ

---

---

УДК 678.643'42'5:678.028

Г. О. Сіренко, Мартинюк М.І., Н.Л.Климкович, І.А.Мандзюк

### Оптимізація технології і складу епоксидного компаунда

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Методом повного факторного експерименту і ротатбельного планування другого порядку побудована математична модель, адекватно оцінюючи процеси деформації епоксидних компаундів в залежності від вмісту компонентів.

Методом симплекс-планування знайдено оптимальний склад епоксидного компаунда ЕБС при обмеженні за в'язкістю. Приведені фізико- механічні і діелектричні властивості оптимізованих епоксидних і демпфуючих компаундів.

Вивчено процес адсорбції компонентів компаунда на наповнювачі.

**Ключові слова:** ротатбельний план, симплекс-планування, епоксидний компаунд.

H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, N.L.Klymkovych, Mandzjuk I.A.

### Optimization of epoxy compound technology and composition

Using the method of complete factor experiment and the second order rotatable planning the mathematic model that adequately estimates processes of epoxide compounds deformation depending on the components structure is constructed.

The optimum EBS epoxide compound structure is found out by the method of simplex-planning by viscous limitation.

Physics-mechanical and dielectric peculiarities of optimized epoxide and dempling compounds are represented.

The proses of compound components adsorbtion based on fillers has been studied. The technology of worked out epoxide compounds and dempling covers making is described. 65 p.,Tabl 30, Refr. 33.

**Key words:** epoxide tars, compounds, simplex-planning, rotatable planning

*Стаття постуила до редакції 20.09.2018; прийнята до друку 25.12.2018.*

## РОЗДІЛ 1

### Оптимізація технології і складу

#### епоксидного компаунду

#### 1.1. Застосування комбінаторної аналізи при математичному плануванні експеримента

Необхідно було вивчити вплив двох якісних факторів, кожен із яких варіюється на чотирьох якісних рівнях і п'яти кількісних.

Перший якісний фактор - тип пластифікатора.

Кожен тип пластифікатора позначаємо латинськими буквами:

ТНМ (толілнафтілметан) - А

ЕКФ (епоксидований ксилілфенол) - В

ДБФ (дибутилфталат) - С

Рицинова олива - Д

Другий якісний фактор - різні типи наповнювача, позначаєм відповідно грецькими буквами:

Бентоніт (Б) -  $\alpha$

МОS<sub>2</sub> -  $\beta$

Алюмінієва пудра (А1) -  $\gamma$

ТО<sub>2</sub> -  $\delta$

Якщо сполучити перший квадрат, елементи якого позначають латинськими буквами, з другим, елементи якого позначають грецькими буквами, то такий квадрат називається ортогональним греко-латинським квадратом:

A $\gamma$	B $\delta$	C $\alpha$	D $\beta$
C $\delta$	D $\gamma$	A $\beta$	B $\alpha$
B $\beta$	A $\alpha$	D $\delta$	C $\gamma$
D $\alpha$	C $\beta$	B $\gamma$	A $\delta$

При варіюванні цих двох факторів на чотирьох рівнях можна запропонувати вищенаведений план експеримента, потребує мінімальну кількість дослідів

Кількісні фактори:

X<sub>1</sub> - кількість затверджуванa ПЕПА

X<sub>2</sub> - час затвердіння

X<sub>3</sub> - кількість наповнювача

X<sub>4</sub> - температура затвердіння

X<sub>5</sub> - кількість пластифікатора.

Використаний план типу 2<sup>5-1</sup>. Сполучення 1/2 репліки повного факторного експерименту 2<sup>5-1</sup> з греко-латинським квадратом 4x4 представлено в табл. 1.1.

Для суміщення матрицю планування можна представити в вигляді таблиці з деякими входами (в данному випадку - 8) і накласти греко-латинський квадрат так, щоб кожна буква квадрата співпадала з однією із кліток таблиці.

Таблиця 1.1

		X <sub>1(+1)</sub>		X <sub>1(-1)</sub>	
		X <sub>2(+1)</sub>	X <sub>2(-1)</sub>	X <sub>3(+1)</sub>	X <sub>3(-1)</sub>
X <sub>4(+1)</sub>	X <sub>3(+1)</sub>	A $\gamma$	B $\delta$	C $\alpha$	D $\beta$
	X <sub>3(-1)</sub>	C $\delta$	D $\gamma$	A $\beta$	B $\alpha$
X <sub>4(-1)</sub>	X <sub>3(+1)</sub>	B $\beta$	A $\alpha$	D $\delta$	C $\gamma$
	X <sub>3(-1)</sub>	D $\alpha$	C $\beta$	B $\gamma$	A $\delta$

Суміщені оцінки задаються співвідношенням:

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= X_2 X_4 X_5; & X_4 &= X_1 X_2 X_5; & X_3 X_4 X_5 &= X_1 X_2 X_3; \\ \zeta_2 &= X_1 X_4 X_5; & X_1 X_2 &= X_4 X_5; & X_1 X_3 X_5 &= X_2 X_3 X_4; \\ \zeta_3 &= X_1 X_2 X_3 X_4 X_5; & X_1 X_3 &= X_2 X_3 X_4 X_5; & X_1 X_3 X_4 &= X_2 X_3 X_5; \\ \zeta_2 X_4 &= X_1 X_5; & X_2 X_3 &= X_1 X_3 X_4 X_5; \\ \zeta_2 X_5 &= X_1 X_4; & X_3 X_4 &= X_1 X_2 X_3 X_5; \\ & & X_3 X_5 &= X_1 X_2 X_3 X_4. \end{aligned}$$

Потім матриця, що суміщена з греко-латинським квадратом, переписується в формі розрахункової матриці, як звичайно прийнято при плануванні експеримента.

При виборі плану використана  $\frac{1}{2}$  репліки

від плану  $2^{5-1}$  повного факторного експерименту: задана наступним генеруючим співвідношенням:  $X_5 = X_1X_2X_4$  і визначальним контрастом  $I = X_1X_2X_4X_5$ .

Таблиця 1.2

Рівні факторів і інтервали варіювання

Фактор	Нижній -1	Нульовий 0	Верхній +1	Інтервал	Розмірність
$X_1$ – кількість затверджувача (ПЕПА)	6	12	18	6	м.ч./100м.ч. ЕД-20
$X_2$ – час затвердіння	60	150	240	90	хв.
$X_3$ – кількість наповнювача	10	40	70	30	Об.% по відн. до об'єма ЕД-20
$X_4$ – температура затвердіння	50	85	120	35	$^{\circ}\text{C}$
$X_5$ – кількість пластифікатора	5	20	35	15	м.ч./100м.ч. ЕД-20

Примітка: всі розрахунки ведуться в перерахунку на 100 м.ч. епоксидної смоли ЕД-20. Розрахунок наповнювача ведуть в об'ємних % від 100 м.ч. епоксидної смоли ЕД-20. Густина епоксидної смоли  $\rho = 1335 \text{ кг/м}^3$ .

Сумісна матриця планування має вигляд (табл. 1.3). Підставляючи в матрицю планування значення відповідних факторів, користуючись заздалегідь вибраними рівнями варіювання (табл. 1.2), одержуємо робочу матрицю планування (табл. 1.4).

В якості критерія вибрана узагальнена функція бажаності  $B$ , враховуюча п'ять окремих критеріїв:

$$D = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3 d_4 d_5}, \quad (1.1)$$

Величина бажаності частинних критеріїв визначається за формулою:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)], \quad (1.2)$$

де:  $y'_i$  — зведена величина частинних критеріїв розраховувалась із рівняння одержаних на основі табл. 1.5.

$$Y'_1 = +1,889 - 0,086y_1;$$

$$Y'_2 = +2,920 - 0,146y_2;$$

$$Y'_3 = +1,877 + 0,104y_3;$$

$$Y'_4 = +3,755 - 0,202y_4 + 0,003y_4^2;$$

$$Y'_5 = +2,190 - 0,365y_5;$$

За нульове положення при вимірюванні деформацій при термоударах прийнята величина залишкової деформації після затвердіння. Результати експерименту приведені в табл. 1.6.

Для розв'язання завдання пошуку лінійної моделі наявні досліди розбивають на два блоки, один із яких утворює регулярну дробну репліку (табл. 1.8), досліди 3, 4, 5, 6, 9, 10, 15, 16, при цьому генеруюче співвідношення і визначальний контраст  $X_6 = X_1X_3X_4 = X_2X_3X_4 - 1 = X_1X_3X_4X_6 = X_2X_3X_4X_6$ . В даному випадку міжблочна взаємодія прирівнена двом потрійним взаємодіям. Потім до виділеного плану послідовно добавляли досліди 1, 2, 7, 11, 12, 13.

Кожен раз, проводячи корекцію коефіцієнтів рівняння моделі. Величину корекції визначають за формулою [22]:

(1.3.)

$$\Delta = \frac{\bar{D}_i - \hat{D}_i}{mN + \lambda},$$

(1.4.)

$$S^2_{\{bi\}} = \frac{1}{mn} \left[ 1 - \frac{l}{mN + \lambda} \right] S_{\{v\}}^2,$$

В кінцевому підсумку рівняння

(1.5)

набуває вигляду:

$$\bar{D} = 0,2039 - 1,4054X_1 - 0,2605X_2 + 0,6359X_3 + 0,1155X_4 - 1,3475X_5;$$

$$\Delta bi = \pm 0,00287.$$

Всі коефіцієнти рівняння значимі. Одержана лінійна модель неадекватна.

Пластифікатори за ефективністю впливу на узагальнений критерій можна умовно розкласти в ряд:

ЕКФ > РО > ТНМ > ДБФ, а наповнювачі: МоS<sub>2</sub> > Б > ТО<sub>2</sub> > АІ.

Зробити висновок про переваги якого-небудь пластифікатора або наповнювача на основі проведених експериментів нелегко, так як кожна система пластифікатор-наповнювач при реалізації суміжного плану знаходилася в різних умовах.

Приведення до однакових умов вимагало більшого числа дослідів. У подальшому в роботі в якості основних об'єктів дослідження розглянути пластифікатор - ЕКФ і наповнювач - природні алюмосилікати (бентоніт і слюда).

Досліди 8 і 14 не реалізовані, так як компаунд не полімеризувався. В обох випадках кількість пластифікатора ЕКФ відповідало верхньому рівню фактора, а кількість затверджувача нижньому рівню. Розбавлення епоксидної смоли більшою кількістю моноепоксидної сполуки (ЕКФ) привело до того, що розрахункового, за матрицею, кількості затверджувача не вистачило для полімеризації компаунда.

З урахуванням результатів, вказаних дослідів, знайшли рівняння:

$$D = 0,440288 - 0,8392X_1 + 0,1938X_2 + 1,0512X_3 + 0,2748X_4 - 0,9642X_5$$

Перевірка однорідності дисперсій за допомогою критерія Кохрена показала, що дисперсії однорідні.

$$G_{\text{табл.}} = 0,6798;$$

$$G_{\text{розр.}} = 0,637$$

$$G_{\text{табл.}} > G_{\text{розр.}}$$

$$S^2_{\{y\}} = 0,000032;$$

$$S_{\{y\}} = 0,005665;$$

$$\Delta bi = \pm 0,003017$$



Таблиця 1.3.

## Сумісний план

Номер досліда, N	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	A $\gamma$
2	+1	-1	+1	+1	+1	-1	C $\alpha$
3	+1	+1	-1	+1	+1	-1	B $\delta$
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	D $\beta$
5	+1	+1	+1	-1	+1	+1	C $\delta$

Номер досліда, N	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	A $\beta$
7	+1	+1	-1	-1	+1	-1	D $\gamma$
8	+1	-1	-1	-1	+1	+1	B $\alpha$
9	+1	+1	+1	+1	-1	-1	B $\beta$
10	+1	-1	+1	+1	-1	+1	D $\delta$
11	+1	+1	-1	+1	-1	+1	A $\alpha$
12	+1	-1	-1	+1	-1	-1	C $\gamma$
13	+1	+1	+1	-1	-1	-1	D $\alpha$
14	+1	-1	+1	-1	-1	+1	B $\gamma$
15	+1	+1	-1	-1	-1	+1	C $\beta$
16	+1	-1	-1	-1	-1	-1	A $\delta$

Таблиця 1.4

## Робоча матриця

Номер дослідю, N	планування					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	18	240	70	120	35	ТНМ/Al
2	6	240	70	120	5	ДБФ/Б
3	18	60	70	120	5	ЕКФ/TiO <sub>2</sub>
4	6	60	70	120	35	КМ/MoS <sub>2</sub>
5	18	240	10	120	35	ДБФ/TiO <sub>2</sub>

Номер дослідю, N	планування					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
6	6	240	10	120	5	ТНМ/ MoS <sub>2</sub>
7	18	60	10	120	5	КМ/Al
8	6	60	10	120	35	ЕКФ/ Б
9	18	240	70	50	5	ЕКФ/MoS <sub>2</sub>
10	6	240	70	50	35	КМ/TiO <sub>2</sub>
11	18	60	70	50	35	ТНМ/Б
12	6	60	70	50	5	ДБФ/Al
13	18	240	10	50	5	КМ/Б
14	6	240	10	50	35	ЕКФ/Al
15	18	60	10	50	35	ДБФ/MoS <sub>2</sub>
16	6	60	10	50	5	ТНМ/TiO <sub>2</sub>

Таблиця 1.5.

Критерії оптимізації	Значення функції бажаности				
	0,2	0,37	0,63	0,8	1
1. Величина деформації тензодатчика, що обумовлена залишковими	+50	+22	+15	+5	+0,5

напругами після затвердження У, відн. од.					
2*. Величина деформації тензодатчика, що обумовлена термічними напругами, при термоударах					
1 цикл У <sub>2</sub>	+34	+20	+14	+10	+4
2 цикл У <sub>3</sub>	-24	-18	-10	-4	0
3 цикл У <sub>4</sub>	+40	+35	+20	+14	+4
4 цикл У <sub>5</sub>	+10	+6	+4	+2	0

Таблиця 1.6.

## Величини деформацій тензодатчика 2ФКПД-5-100 ГВ

Номер дослід, N	Величина деформації, відн.од.						
	Затвердіння			Термоциклування			
	Залишкова деформація при 25 <sup>0</sup> С (після затвердіння)			1 цикл від 25 <sup>0</sup> С до -32 <sup>0</sup> С	2 цикл від - 32 <sup>0</sup> С до+70 <sup>0</sup> С	3 цикл від +70 <sup>0</sup> С до-32 <sup>0</sup> С	4 цикл від - 32 <sup>0</sup> С до+25 <sup>0</sup> С
	У <sub>1</sub> "	У <sub>1</sub> '	У <sub>1</sub>	У <sub>2</sub>	У <sub>3</sub>	У <sub>4</sub>	У <sub>5</sub>
1	+23,6	+20	+21,8	+21,4	-21	+29	+1
2	+13	+14	+13,5	+26,6	-3	+34	+8
3	+25	+26,6	+25,8	+8	-18	+4,6	+5
4	+1,2	-1	+0,1	+20	-8	+21	+1
5	+8	+14	+11	+42	-5	+48	+7
6	+9,5	+12,5	+11	+12,5	-17	+9	+3
7	+40	+41	+40,5	+24	-27	+22	+2
8	-	-	-	-	-	-	-
9	+10	+11	+10,5	32,4	-7,5	+30	+3,5
10	0	+1	+0,5	+26	-9	+33	+3
11	+13,4	+12,4	+13	+35,4	-16,5	+34	+2
12	+2	+3	+2,5	+11,6	-7	+9	+5
13	+46	+47	+46,5	+11,6	-20,5	+15,5	+3
14	-	-	-	-	-	-	-
15	+5	+6	+5,5	+37	-9	+42	+1
16	+5	+6	+5,5	+8	-5	+6	+9

Таблиця 1.7

## Остаточна деформація при +25°C після затвердіння

Номер досліджу, №	$Y_1'$	$Y_2'$	$\bar{Y}_1$
1	+23,6	+20	+21,8
2	+13	+14	+13,5
3	+25	+26,6	+25,8
4	-1	+1,2	+0,1
5	+8	+14	+11
6	+9,5	+12,5	+11
7	+40	+41	+40,5
8	-	-	-
9	+10	+11	+10,5
10	0	+1	+0,5
11	+13,4	+12,4	+13
12	+2	+3	+2,5
13	+46	+47	+46,5
14	-	-	-
15	+5	+6	+5,5
16	-	+6	+5,5

Таблиця 1.8

## Сумісний план

№	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	Д	Д	Д
3	+	+	-	+	+	-	Bσ	0,5100	0,4930	0,5015
4	+	-	-	+	+	+	Дβ	0,6650	0,6600	0,6625
5	+	+	+	-	+	+	Cσ	0,0723	0,0723	0,0723
6	+	-	+	-	+	-	Aβ	0,6680	0,6580	0,6630
9	+	+	+	+	-	-	Bβ	0,6770	0,6700	0,6735
10	+	-	+	+	-	+	Дσ	0,4500	0,4500	0,4500
15	+	+	-	-	-	+	Cβ	0,0950	0,0950	0,0950
16	+	-	-	-	-	-	Aσ	0,4050	0,4080	0,4065
1	+	+	+	+	+	+	Aγ	0,3020	0,3180	0,3100
2	+	-	+	+	+	-	Cα	0,2980	0,2950	0,2965

№	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	Д	Д	Д
7	+	+	-	-	+	-	Дγ	0,1340	0,1460	0,1400
11	+	+	-	+	-	+	Aα	0,0940	0,0940	0,0940
12	+	-	-	+	-	-	Cγ	0,7100	0,7000	0,7050
13	+	+	+	-	-	-	Дα	0,1420	0,1360	0,1390

## 1.2. Оптимізація складу епоксидного компаунда за допомогою планів Бокса

При плануванні експерименту враховували, що невідома функція відгуку

$$Y = (X_1, X_2, \dots, X_k),$$

де Y - критерій оптимізацій, величина якого визначалася в процесі експеримента;

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..... X<sub>k</sub> - фактори варіювання,

При проведенні експерименту апроксимується поліномом:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i\gamma=1}^k \beta_{i\gamma} x_i x_\gamma + \sum_{ii=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (1.5)$$

де β<sub>0</sub>, β<sub>i</sub>, β<sub>iγ</sub>, β<sub>ii</sub> теоретичні коефіцієнти регресії (коефіцієнти полінома).

На першій стадії роботи застосовували метод

повного факторного експеримента, сутність якого становить в одночасному варіюванні всіх факторів при його проведенні за визначеним планом, представленні математичною моделлю (функцією відгука) в вигляді лінійного полінома і дослідженні його методами математичної статистики.

### 1.2.1. Математичний опис об'єкта дослідження (побудова моделей).

В якості критерія оптимізації вибрана величина деформації (відн. од.) при затвердженні епоксидного компаунда. Фактори:

1. Вміст пластифікатора ЕБФ.
2. Вміст наповнювача.
3. Масове співвідношення між бентонітом і слюдою (складовими наповнювача).

Обмеження: вміст пластифікатора не повинно перевищувати 30 мас. ч. (X<sub>1</sub><30).

Установка тензодатчика типу 2ПКП-20-100ГБ (база L=20 мм, R=100Ом). За нульову точку можна вибрати точку з наступними

характеристиками: вміст пластифікатора — 20 мас. ч., вміст наповнювача - 40 мас. ч., масове співвідношення між бентонітом і слоюдою - 3:1

(умовно - 3). В табл. 1.9 наведено список всіх факторів, їх позначення, рівні варіювання, значення факторів в кодованих величинах.

Таблиця 1.9

## Список факторів

Найменування факторів	Кодоване позначення факторів	Рівні варіювання			Інтервал варіювання (ε)
		-I	0	+I	
C <sub>1</sub> -вміст пластифікатора	X <sub>1</sub>	10	20	30	10
C <sub>2</sub> -вміст наповнювача	X <sub>2</sub>	20	40	60	20
M-масове співвідношення бентоніт/слоюда	X <sub>3</sub>	1:1 (1)	3:1 (3)	5:1 (5)	2

Залежність числа дослідів (різних станів об'єкта дослідження) від числа рівнів факторів має вигляд:

$$N = p^k, \text{ де}$$

p - число рівнів

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{iy} X_i X_y, \quad (1.5.)$$

де Y - значення критерія оптимізації;  
B<sub>i</sub> — лінійні коефіцієнти;  
B<sub>iy</sub> - коефіцієнти подвійної взаємодії факторів.

При співставленні матриці повного факторного експерименту враховували кодовані значення факторів. У процесі кодування факторів здійснюється лінійне перетворення координат факторного простору з переносом початку координат в нульову точку, вибором масштабу по вісям в одиниці інтервалів варіювання. Використовували співвідношення:

K - число факторів, при p=2 і K=3, N=2<sup>3</sup>=8

При побудові лінійної моделі в результаті експеримента знаходимо численні значення B<sub>0</sub> і лінійних коефіцієнтів рівняння регресії (I). Після чого рівняння (1.5) набуває вигляд:

$$X_i = \frac{C_i - C_{0i}}{\varepsilon}, \quad (1.7)$$

де X<sub>i</sub> - кодоване значення фактора (безрозмірна величина);

C<sub>i</sub> і C<sub>0i</sub> - натуральні значення факторів (відповідно його текуче значення і його значення на нульовому рівні);

$\epsilon$  - натуральне значення інтервала варіювання.

Використовуючи співвідношення (1.7), одержимо

$$X_1 = \frac{C_1 - 20}{10}, C_1 = 20 + 10X_1$$

$$X_2 = \frac{C_2 - 40}{20}, C_2 = 40 + 20X_2$$

$$X_3 = \frac{B - 3}{2}, B = 3 + 2X_3$$

У матрицю планування в першому стовпці вказують кодовані значення фіктивної змінної ( $X_0 = +1$ ), її „оцінка” дає величину вільного члену  $B_0$  в рівнянні регресії. Кожний дослід дублювався двічі. В результаті експерименту було знайдено вісім значень критерія оптимізації ( $Y_i$ ), кожен із яких мав два повторення (п-номер дослід). Експериментальні дані занесені в табл. 1.3. Вони використовувались для визначення коефіцієнтів рівняння регресії, розрахунок дисперсії відтворюваності, оцінки значимості на даних коефіцієнтів регресії і перевірки адекватності лінійної моделі

Таблиця 1.10

Матриця планування ПФЕ

Номер дослід, N	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_2X_3$	$X_1X_3$	$X_1X_2X_3$
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Таблиця 1.11

Робоча матриця ПФЕ

Номер дослід, N	Вміст пластифікатора, $X_1$	Вміст наповнювача, $X_2$	Масове співвідношення, $X_3$	$y_1$	$y_2$	$\bar{Y}$
1	10	20	1	58	56	57
2	30	20	1	61	61,5	61,25
3	10	60	1	40	44	42
4	30	60	1	55	54	54,5
5	10	20	5	55	57	56
6	30	20	5	53	49	51
7	10	60	5	30	32	31
8	30	60	5	37	42	39,5



Лінійні коефіцієнти регресії визначали за формулою

$$B_i = \frac{\sum_1^N x_{iu} \overline{y_u}}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu} \overline{y_u}}{N}, \quad (1.8)$$

де,  $x_{iu}$  – значення фактора  $x$  в  $i$ -тому досліді;

$\overline{y_u}$  – значення параметра оптимізації в тому же досліді;

$N$  – число дослідів у матриці;

$$B_0 = \frac{\sum_1^N \overline{y_u}}{N} \quad \text{і} \quad B_{iy} = \frac{\sum_1^N x_{iu} x_{iy} \overline{y_u}}{N}, \quad (1.9)$$

Визначаємо коефіцієнти регресії:

$$= \frac{57(+1) + 61,25(+1) + 44(+1) + 54,5(+1) + 56(+1) + 51(+1) + 31(+1) + 39,5(+1)}{8} = 49,03$$

$$B_1 = \frac{57(-1) + 61,25(+1) + 42(-1) + 54,5(+1) + 56(-1) + 51(+1) + 31(-1) + 39,5(+1)}{8} = +2,41$$

$$B_2 = \frac{-57 - 61,25 + 42 + 54,5 - 56 - 51 + 31 + 39,5}{8} = -7,18$$

$$B_3 = \frac{-57 - 61,25 - 42 - 54,5 + 56 + 51 + 31 + 39,5}{8} = -4,66$$

$$B_{12} = \frac{+57 - 61,25 - 42 + 54,5 + 56 - 51 - 31 + 39,5}{8} = +2,66$$

$$B_{13} = \frac{57 - 61,25 + 42 - 54,5 - 56 + 51 - 31 + 39,5}{8} = -1,66$$

$$B_{23} = \frac{57 + 61,25 - 42 - 54,5 - 56 - 51 + 31 + 39,5}{8} = -3,6$$

$$B_{123} = \frac{-57 + 61,25 + 42 - 54,5 + 56 - 51 - 31 + 39,5}{8} = +0,66$$

Таким чином, одержуємо наступне лінійне рівняння:

$$Y = 49,03 + 2,41X_1 - 7,18X_2 - 4,66X_3 + 2,66X_1X_2 - 1,66X_1X_3 - 3,6X_2X_3 + 0,66X_1X_2X_3$$

**1.2.2. Статистичний аналіз рівняння регресії.**

1. Визначення похибки експерименту.

а) дисперсія похибки дослідів  $S^2_{\text{пох.}}$ :

$$S^2_{\text{пох.}} = \frac{\sum_1^n (Y_m - \bar{Y}_u)^2}{n-1}, \quad (1.10)$$

де,  $n$  – число повторюваних дослідів; $Y_{iu}$  – значення критерія для окремого спостереження; $\bar{Y}_u$  – середнє арифметичне значення критерія (результат окремого дослідів).

$$S^2_{\text{пох.1}} = (58-57)^2 + (56-57)^2 = 2$$

$$S^2_{\text{пох.2}} = (61-61,5)^2 + (61,5-61,25)^2 = 0,125$$

$$S^2_{\text{пох.3}} = (40-42)^2 + (44-42)^2 = 8$$

$$S^2_{\text{пох.4}} = (55-54,5)^2 + (54-54,5)^2 = 0,5$$

$$S^2_{\text{пох.5}} = (55-56)^2 + (57-56)^2 = 2$$

$$S^2_{\text{пох.6}} = (53-51)^2 + (49-51)^2 = 8$$

(1.11)

$$S^2_{\text{пох.7}} = (30-31)^2 + (32-31)^2 = 2$$

$$S^2_{\text{пох.8}} = (37-39,5)^2 + (42-39,5)^2 = 12,5$$

б) середня квадратична похибка дослідів –  $S_{\text{пох.}}$ 

$$S_{\text{пох.}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_m - \bar{Y}_u)^2}{n-1}},$$

Величина  $S_{\text{пох.}}$  характеризує точність дослідів

$$S_{\text{пох.1}} = 1,42 \quad S_{\text{пох.5}} = 1,42$$

$$S_{\text{пох.2}} = 0,354 \quad S_{\text{пох.6}} = 2,83$$

$$S_{\text{пох.3}} = 2,83 \quad S_{\text{пох.7}} = 1,42$$

$$S_{\text{пох.4}} = 0,797 \quad S_{\text{пох.8}} = 3,54$$

в) допустиме відхилення величини  $\bar{Y}_u$  від істинного значення критерії оптимізації ( $Y$ ) можна оцінити з урахуванням необхідної довірчої імовірності ( $\alpha$ ), характеризуючи надійність результатів досліджу:

$$\alpha = P\left(\bar{Y}_u - \frac{tS_{nox.}}{\sqrt{n}} \leq \bar{Y} \leq \bar{Y}_u + \frac{tS_{nox.}}{\sqrt{n}}\right), \quad (1.12.)$$

де  $t$  - критерій Стюдента,  $n$  - число вимірювань

При довірчій ймовірності  $\alpha$  - 95% і  $n=2$ , критерій Стюдента рівний 12,71 [4, с. 255]. Тоді довірчі границі, між якими буде знаходитись значення, будуть наступні:

$$1. \quad 57 - \frac{12,71 \cdot 1,43}{\sqrt{2}} \leq \bar{Y}_1 \leq 57 + \frac{12,71 \cdot 1,43}{\sqrt{2}};$$

$$\bar{Y}_1 = 57 \pm 12,71 \text{ відносних одиниць деформації.}$$

$$2. \quad 61,25 - \frac{12,71 \cdot 0,354}{1,43} \leq \bar{Y}_2 \leq 61,25 + \frac{12,71 \cdot 0,354}{1,43};$$

$$\bar{Y}_2 = 61,25 \pm 3,15.$$

$$3. \quad 42 - \frac{12,71 \cdot 2,83}{1,43} \leq \bar{Y}_3 \leq 42 + \frac{12,71 \cdot 2,83}{1,43};$$

$$\bar{Y}_3 = 42 \pm 25,1 \text{ відн.од.}$$

$$4. \quad \bar{Y}_4 = 54,5 \pm 6,28 \text{ відн.од.}$$

$$5. \quad \bar{Y}_5 = 56 \pm 12,71 \text{ відн.од.}$$

$$6. \quad \bar{Y}_6 = 51 \pm 26,1 \text{ відн.од.}$$

$$7. \quad \bar{Y}_7 = 31 \pm 12,71 \text{ відн.од.}$$

$$8. \quad \bar{Y}_8 = 39,5 \pm 31,2 \text{ відн.од.}$$

г) перевірка однорідності дисперсій з допомогою критерія Кохрена (G). Критерій Кохрена рівний відношенню максимальної („що виділяється“) дисперсії до суми всіх дисперсій:

$$G = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_1^N S_i^2}, \quad (1.13)$$

$$\sum_1^8 S_{nox.}^2 = 2 + 0,125 + 8 + 0,5 + 2 + 8 + 2 + 12,5 = 35,125$$

$$G_{розр.} = \frac{12,5}{35,125} = 0,356$$

$$G_{\text{табл.}} \{N = 8, f = n-1; \alpha = 0,05\} = 0,68 [4, \text{с.143}].$$

Дисперсія вважається однорідною, якщо розрахункові критерії Кохрена менші табличних.

$$G_{\text{табл.}} > G_{\text{розр.}},$$

тому можна з 95%-ною довірчою ймовірністю зробити висновок про те, що дисперсії можна вважати однорідними. Якщо дисперсія однорідна, то це дозволяє перейти до оцінки дисперсії відтворюваності.  $S^2_{\{y\}}$ , характеризує похибку всього експерименту.

д) ми маємо однорідність дисперсій і рівномірне дублювання дослідів, внаслідок чого для розрахунку  $S^2_{\{y\}}$  при  $n=2$  використовуємо рівняння:

$$S^2_{\{y\}} = \frac{2 \sum_1^N (Y_{iu} - \bar{Y}_u)^2}{N} \quad (1.14)$$

**Таблиця 1.12**

N	$(Y_{iu} - \bar{Y}_u)$	$(Y_{iu} - \bar{Y}_u)^2$
1	1	1
2	0,25	0,0625
3	2	4
4	0,5	0,25
5	1	1
6	2	4
7	1	1
8	2,5	6,25

$$\sum_1^8 (Y_{iu} - \bar{Y}_u)^2 = 16,56$$

$$S^2_{\{y\}} = \frac{2 \cdot 16,56}{8} = 4,14$$

е) величина похибки середнього із паралельним спостереженням була знайдена з урахуванням рівняння:

$$S^2_{\{y\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{n} = \frac{4,14}{2} = 2,07 \quad (1.15)$$

## 2. Перевірка значимості коефіцієнтів регресії.

Оцінка значимості коефіцієнтів регресії пов'язана з побудовою довірчих інтервалів. Відомо [4] правило, що коефіцієнт рівняння регресії значимо, якщо його абсолютна величина більша довірчого інтервалу.

а) для лінійних моделей дисперсію, пов'язану з похибками в визначенні коефіцієнтів регресії  $S^2_{\{b_i\}}$  визначають по формулі:

$$S^2_{\{b_i\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{N \cdot n} = \frac{S^2_{\{y\}}}{N} = \frac{2,07}{8} = 0,26 \quad (1.16)$$

б) квадратична похибка коефіцієнтів:

$$S_{\{b_i\}} = +\sqrt{0,26} = 0,51 \quad (1.17)$$

в) довірчим інтервалом коефіцієнта регресії є інтервал його значення від  $B_i - \Delta B_i$  до  $B_i + \Delta B_i$

(1.18)

$$\begin{aligned} \Delta B_i &= 2 S_{\{b_i\}} \\ \Delta B_i &= \pm 2 \cdot 0,51 = \pm 1,02 \\ B_0 &= 49,03 \pm 1,02 \\ B_1 &= 2,41 \pm 1,02 \\ B_2 &= - 7,18 \pm 1,02 \\ B_3 &= - 4,66 \pm 1,02 \\ B_{12} &= 2,66 \pm 1,02 \\ B_{13} &= - 1,66 \pm 1,02 \\ B_{23} &= - 2,6 \pm 1,02 \\ B_{123} &= 0,66 \pm 1,02 \end{aligned}$$

Всі розглянуті коефіцієнти регресії можна вважати значимими з 95% довірчою ймовірністю, крім коефіцієнта  $B_{123}$ , оскільки його абсолютна величина менша довірчого інтервалу, визначеного співвідношенням:

(1.19)

$$B_i - 1,02 \leq \beta_i \leq B_i + 1,02$$

## 3. Перевірка адекватності рівняння.

Гіпотезу про адекватність рівняння перевіряють з допомогою критерія Фішера (F):

$$F = \frac{S^2_{ад.}}{S^2_{\{y\}}}, \quad (1.20)$$

де -  $S^2_{ад.}$  залишкова дисперсія, або дисперсія адекватності.

$S^2_{\{y\}}$  - дисперсія відтворюваності. При неадекватності моделі з визначеною довірчою ймовірністю  $F_{розр.} > F_{табл.}$  (1.21)

а) розрахункові значення критерія оптимізації встановлені з допомогою рівняння:

$$\hat{Y} = 49,03 + 2,41X_1 - 7,18X_2 - 4,66X_3 \quad (1.22)$$

$$\hat{Y}_1 = 49,03 + 2,41(-1) - 7,18(-1) - 4,66(-1) = 58,46$$

$$\hat{Y}_2 = 49,03 + 2,41 + 7,18 + 4,66 = 63,28$$

$$\hat{Y}_3 = 49,03 - 2,41 - 7,18 + 4,66 = 44,10$$

$$\hat{Y}_4 = 49,03 + 2,41 - 7,18 + 4,66 = 48,91$$

$$\hat{Y}_5 = 49,03 - 2,41 + 7,18 - 4,66 = 49,15$$

$$\hat{Y}_6 = 49,03 + 2,41 + 7,18 - 4,66 = 53,96$$

$$\hat{Y}_7 = 49,03 - 2,41 - 7,18 - 4,66 = 34,78$$

$$\hat{Y}_8 = 49,03 + 2,41 - 7,18 - 4,66 = 38,6$$

б) в випадку МПФЕ дисперсія адекватності визначалася за формулою:

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_1^N (\bar{Y}_u - \hat{Y}_u)^2 \cdot n}{N - k - 1} \quad (1.23)$$

$$S^2_{ад} = \frac{112,77 \cdot 2}{8 - 3 - 1} = 56,38$$

в) розрахункові значення критерія Фішера (F):

$$F_{розр.} = \frac{56,28}{4,14} = 13,6$$

При числі ступеней вільності для більшої ( $f_{табл.} = 4$ ) і меншої ( $f = N - (n - 1) = 8$ ) дисперсії знаходимо табличне значення критерія Фішера при довірчій ймовірності 0,95:

$$F_{табл.} = 3,84 \quad [4, с.257]$$

Укладаємо, що рівняння (1.22) неадекватно описує процес деформації з довірчою ймовірністю 0,95:

$$F_{розр.} > F_{табл.}$$

**Таблиця 1.13.**

## Розрахунок дисперсії адекватності

Номер досліджу	$\bar{Y}_u$	$\hat{Y}_u$	$\bar{Y}_u - \hat{Y}_u$	$(\bar{Y}_u - \hat{Y}_u)^2$
1	57	58,46	- 1,46	2,14
2	61,25	63,28	- 2,03	4,12
3	42	44,1	- 2,1	4,4
4	54,5	48,91	+ 5,59	31,2
5	56	49,15	+ 6,85	47
6	51	53,96	- 2,96	8,8
7	31	34,78	- 3,78	14,3
8	39,5	38,6	0,9	0,81
			$\sum_1^8 (\bar{y}_u - \hat{y}_u)^2$	112,77

### 1.2.3. Застосування ротатабельного планування другого порядку для вивчення процесу затвердження епоксидного компаунда.

Так як лінійного наближення, як видно із вищенаведених розрахунків, недостатньо для опису об'єкта дослідження з відповідною точністю, то виникла необхідність у побудові моделей в вигляді полінома другої степені. При числі факторів, рівному 3, потрібним і майже ефективним являються ротатабельні плани другого порядку. Матрицю ПФЕ використовують в якості „ядра” ротатабельного плану другого порядку. „Зіркові” точки будували на вісях координат, визначаючи величину „зіркового” плеча  $\alpha$ ; при цьому приймають до уваги умови ротатабельності (для „ядра” в вигляді плану ПФЕ).

$$\alpha = 2^{k/4}, \quad (1.24)$$

$$k = 3 \quad \alpha = 2^{3/4}, \quad \lg \alpha = 0,2265, \quad \alpha = 10^{0,2265} = 1,682.$$

Загальне число дослідів N при ротатабельному плануванні визначається із співвідношення:

$$N = 2^k + 2k + n_0 = n_{\text{„ядро”}} + n_{\alpha} + n_0$$

Таблиця 1.14.

Число факторів	Число дослідів „ядра”	Число „зіркових” дослідів	Число нульових дослідів	Величина плеча для „зіркових” дослідів	Загальне число дослідів
3	8	6	6	1,682	20

Таблиця 1.15.

## Матриця ротатбельного планування другого порядку.

N	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$
1	-	-	-	+	+	+	+	+	+
2	+	-	-	-	-	+	+	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+	+	+
4	+	+	-	+	-	-	+	+	+
5	-	-	+	+	-	-	+	+	+
6	+	-	+	-	+	-	+	+	+
7	-	+	+	-	-	+	+	+	+
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	-1,682	0	0	0	0	0	2,83	0	0
10	1,682	0	0	0	0	0	2,83	0	0
11	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,83	0
12	0	1,682	0	0	0	0	0	2,83	0
13	0	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,83
14	0	0	1,682	0	0	0	0	0	2,83

N	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Таблиця 1.16.

## Список факторів

Фактори	Рівні варіювання					$\varepsilon$
	-1,682	-1	0	+1	1,682	
Вміст пластифікатора, м.ч.( $X_1$ )	3,18	10	20	30	36,82	10
Вміст наповнювача, м.ч.( $X_2$ )	6,36	20	40	60	70,64	20
Вагове співвідношення бентоніт/слюда, ( $X_3$ )	1:2,364	1:1	3:1	5:1	6,364:1	2

Матрицю планування використовували для побудови робочої матриці ротатбельного планування другого порядку. Було поставлено експеримент і знайдено числові значення критерія оптимізації. Експериментальні дані використовували для визначення критеріїв оптимізації. Експериментальні дані використовували для визначення коефіцієнтів рівняння регресії. Значення критеріїв оптимізації наведені в табл. 1.17.

**1. Визначення коефіцієнтів регресії.**

Для визначення коефіцієнтів регресії застосовували наступні форми

$$B_0 = a_1 \sum_1^N \bar{Y}_u - a_2 \sum_1^K \sum_1^N X_{iu}^2 - \bar{Y}_u \quad (1.26)$$

$$B_i = a_3 \sum_1^N X_{iu} \cdot \bar{Y}_u \quad (1.27)$$

$$B_{i\gamma} = a_4 \sum_1^{na} X_{iu} \cdot X_{\gamma u} \cdot \bar{Y}_u \quad (1.28)$$

$$B_{ii} = a_5 \sum_1^N X_{iu}^2 \cdot \bar{Y}_u + a_6 \sum_1^K \sum_1^N X_{iu}^2 \cdot \bar{Y}_u - a_7 \sum_1^N \bar{Y}_u \quad (1.29)$$

де  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7$  – коефіцієнти, значення яких наведені в таблиці 1.18.

Таблиця 1.17

## Робоча матриця ротатбельного планування другого порядку

N	Вміст пластифікатора, м.ч.	Вміст наповнювача, м.ч.	Вагове співвідношення Б/С	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$
1	10	20	1	58	56	57
2	30	20	1	61	61,5	61,25
3	10	60	1	40	44	42
4	30	60	1	55	54	54,5
5	10	20	5	55	57	56
6	30	20	5	53	49	51
7	10	60	5	30	32	31
8	30	60	5	37	42	39,5
9	3,18	40	3	37	34	35,5
10	36,82	40	3	46	44	45
11	20	6,36	3	55	57	56
12	20	70,64	3	39	35	37
13	20	40	-2,364	59	63	61
14	20	40	6,364	45	45,5	45,25
15	20	40	3	44	46	46
16	20	40	3	43	45	46
17	20	40	3	46	49	46
18	20	40	3	46	44	46
19	20	40	3	45	48	46
20	20	40	3	48	47	46

Таблиця 1.18.

Число факторів	Число дослідів плану	Значення коефіцієнтів						
		a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
3	20	0,1663	0,0568	0,0732	0,125	0,0625	0,0069	0,0568

Таким чином, одержуємо наступні рівняння:

$$B_0 = 0,1663 \sum_1^{20} \bar{Y}_u - 0,0568 \sum_1^3 \sum_1^{20} X_{iu}^2 \cdot \bar{Y}_u \quad (1.30)$$

$$B_i = 0,0732 \sum_1^{20} X_{iu} \cdot \bar{Y}_u \quad (1.31)$$

$$B_{i\gamma} = 0,125 \sum_1^8 X_{iu} \cdot X_{i\gamma} \cdot \bar{Y}_u \quad (1.32)$$

$$B_{ii} = 0,0625 \sum_1^{20} X_{iu}^2 \bar{Y}_u + 0,0069 \sum_1^3 \sum_1^{20} X_{iu}^2 \bar{Y}_u - 0,0568 \sum_1^{20} \bar{Y}_u \quad (1.33)$$

2. Визначаємо числові значення коефіцієнтів регресії рівняння.

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2 \quad (1.34)$$

$$B_0 = 0,1663(57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+35,5+45+56+37+61+45,25+$$

$$+45+44+47,5+45+47+47,5) - 0,0568[(57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 35,5+1,682^2 \cdot 45) + (57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 56+1,682^2 \cdot 37) + (57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 61+1,682^2 \cdot 45,25)] = +46,24$$

$$B_1 = 0,0732[57(-1)+61,25(+1)+42(-1)+54,5(+1)+56(-1)+51(+1)+31(-1)+39,5(+1)+(-1,682 \cdot 35,5)+1,682 \cdot 45] = 2,67$$

$$B_2 = 0,0732[-57-61,25+42+54,5-56-51+31+39,5-1,682 \cdot 56+1,682 \cdot 37] = -6,6$$

$$B_3 = 0,0732[-57-61,25-42-54,5+56+51+31+39,5-1,682 \cdot 61+1,682 \cdot 45,25] = -4,67$$

$$B_{12} = 0,125[57(+1)+61,25(-1)+42(-1)+54,5(+1)+56(+1)+51(-1)+31(-1)+39,5(+1)] = +2,72$$

$$B_{13} = 0,125[57-61,25+42-54,5-56+51-31+39,5] = -1,64$$

$$B_{23} = 0,125[57+61,25-42-54,5-56-51+31+39,5] = -1,84$$

$$B_{11} = 0,0625[57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 35,5+1,682^2 \cdot 45+0,0069\{[57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 35,5+1,682^2 \cdot 45] + [57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 56+1,682^2 \cdot 37] + [57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 61+1,682^2 \cdot 45,25]\} - 0,0568(57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+35,5+45+56+37+61+45,25+45+44+47,5+45+47+47,5)] = -1,54$$

$$B_{22} = 0,0625[57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(1,682)^2 \cdot 56+1,682^2 \cdot 37] - 0,0069\{[57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 35,5+1,682^2 \cdot 45] + [57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 56+1,682^2 \cdot 37] + [57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+(-1,682)^2 \cdot 61+1,682^2 \cdot 45,25]\} - 0,0568(57+61,25+42+54,5+56+51+31+39,5+35,5+45+56+37+61+45,25+45+44+47,5+45+47+47,5) = +0,23$$

$$B_{33} = 0,0625 \cdot 692,94 + 0,0069(620,1+648,44+692,94) - 53,83 = +3,29$$

Конфіцієнти регресії:

$$B_0 = 46,24$$

$$B_{13} = -1,64$$

$$\begin{aligned} \Delta B_0 &= \pm 0,816 S\{\bar{Y}\} \\ \Delta B_i &= \pm 0,542 S\{\bar{Y}\} \\ \Delta B_{ii} &= \pm 0,526 S\{\bar{Y}\} \\ \Delta B_{i\gamma} &= \pm 0,708 S\{\bar{Y}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S\{\bar{Y}\} &= \sqrt{S^2\{\bar{Y}\}} = \sqrt{1,15} = 1,07 \\ \Delta B_0 &= \pm 0,816 \cdot 1,07 = \pm 0,873 \\ \Delta B_i &= \pm 0,542 \cdot 1,07 = \pm 0,58 \\ \Delta e_i(\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3) &= \pm 0,58 \\ \Delta e_{ii}(\Delta B_{11}, \Delta B_{22}, \Delta B_{33}) &= \pm 0,526 \cdot 1,07 = \pm 0,563 \\ \Delta e_{i\gamma}(\Delta B_{12}, \Delta B_{13}, \Delta B_{23}) &= \pm 0,708 \cdot 1,07 = \pm 0,758 \end{aligned}$$

При порівнянні абсолютних величин коефіцієнтів регресії і відповідних погрешностей в їх оцінці показує, що з довірчою ймовірністю 95% можна вважати значенням всі коефіцієнти, крім коефіцієнта  $B_{22}$ .

## 2. Визначення теоретичних коефіцієнтів регресії.

$$\hat{Y}_1 = 46,24 + 2,67(-1) - 6,6(-1) - 4,67(-1) + 2,72(+1) - 1,64(+1) - 1,84(+1) - 1,54(+1) + 0,23(+1) + 3,29(+1) = 56,06$$

$$\hat{Y}_2 = 46,24 + 2,67(+1) - 6,6(-1) - 4,67(-1) + 2,72(-1) - 1,64(-1) - 1,84(+1) - 1,54(+1) + 0,23(+1) + 3,29(+1) = 59,24$$

$$\hat{Y}_3 = 46,24 - 2,67 - 6,6 + 4,67 - 2,72 - 1,64 + 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 41,1$$

$$\hat{Y}_4 = 46,24 + 2,67 - 6,6 - 4,67 - 2,72 + 1,64 + 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 56,56$$

$$\hat{Y}_5 = 46,24 - 2,67 + 6,6 - 4,67 + 2,72 + 1,64 + 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 53,64$$

$$\hat{Y}_6 = 46,24 + 2,67 + 6,6 - 4,67 - 2,72 + 1,64 + 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 53,64$$

$$\hat{Y}_7 = 46,24 - 2,76 - 6,6 - 4,67 - 2,72 + 1,64 - 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 32,36$$

$$\hat{Y}_8 = 46,24 + 2,67 - 6,6 - 4,67 + 2,72 - 1,64 - 1,84 - 1,54 + 0,23 + 3,29 = 38,88$$

$$\hat{Y}_9 = 46,24 + 2,67(-1,682) - 1,54 \cdot 2,83 = 35,39$$

$$\hat{Y}_{10} = 46,24 + 2,67 \cdot 1,682 - 1,54 \cdot 2,83 = 44,38$$

$$\hat{Y}_{11} = 46,24 + 2,67 \cdot 1,682 - 1,54 \cdot 2,83 = 44,38$$

$$\hat{Y}_9 = 46,24 + 2,67(-1,682) - 1,54 \cdot 2,83 = 35,39$$

$$\hat{Y}_{10} = 46,24 + 2,67 \cdot 1,682 - 1,54 \cdot 2,83 = 44,38$$

$$\hat{Y}_{11} = 46,24 - 6,6 \cdot (-1,682) + 0,23 \cdot 2,83 = 57,99$$

$$\hat{Y}_{12} = 46,24 - 6,6 \cdot 1,682 + 0,23 \cdot 2,83 = 35,79$$

$$\hat{Y}_{13} = 46,24 - 4,67 \cdot (-1,682) + 3,29 \cdot 2,83 = 63,5$$

$$\hat{Y}_{14} = 46,24 - 8,05 + 9,21 = 45,08$$

$$\hat{Y}_{15} = 46,24$$

$$\hat{Y}_{16} = 46,24$$

$$\hat{Y}_{17} = 46,24$$

$$\hat{Y}_{18} = 46,24$$

$$\hat{Y}_{19} = 46,24$$

$$\hat{Y}_{20} = 46,24$$

Таблиця 1.20

Номер дослід, N	$\bar{Y}_{iu}$	$\hat{Y}_u$	$Y_{iu} - \hat{Y}_u$	$(Y_{iu} - \hat{Y}_u)^2$	$Y_{0i} - \hat{Y}_0$	$(Y_{0i} - \hat{Y}_0)^2$
1	57	56,06	+0,94	0,88	-	-
2	61,25	59,24	+2,01	4,04	-	-
3	42,2	41,1	+1,1	1,21	-	-
4	54,5	56,56	-2,06	4,25	-	-
5	56	53,64	+2,34	5,47	-	-
6	51	53,64	-2,64	6,95	-	-
7	31	32,36	-1,36	1,77	-	-

Продовження табл. 1.20

Номер досліда, N	$\bar{Y}_m$	$\hat{Y}_u$	$Y_m - \hat{Y}_u$	$(Y_m - \hat{Y}_u)^2$	$Y_{0i} - \hat{Y}_0$	$(Y_{0i} - \hat{Y}_0)^2$
9	35,5	35,39	+0,11	0,0121	-	-
10	45	44,38	+0,62	0,384	-	-
11	56	57,99	-1,99	3,26	-	-
12	37	35,79	+1,21	1,46	-	-
13	61	63,5	-2,5	6,25	-	-
14	45,25	45,08	+0,17	0,0389	-	-
15	45	46,24	-1,24	1,54	-1,24	1,54
16	44	46,24	-2,24	5,02	-2,24	5,02
17	47,5	46,24	+1,26	1,58	+1,26	1,58
18	45	46,24	-1,24	1,54	-1,24	1,54
19	47	46,24	+0,76	0,577	+0,76	0,577
20	47,5	46,24	+1,26	1,58	+1,26	1,58
			$\sum_1^{20} = 48,87$		$\sum_1^6 = 11,84$	

## 3. Перевірка адекватності рівняння.

а) визначення дисперсії адекватності  $S^2_{ад}$ .

Якщо досліди дублюються тільки в нульовій точці, то дисперсію адекватності можна визначити по формулі:

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_1^N (Y_m - \hat{Y})^2 - \sum_1^{n_0} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2}{N - \lambda - (n_0 - 1)}, \quad (1.46)$$

де,  $Y_m$  - результати окремих дослідів, включаючи і повторення в нульовій точці;

$\lambda$  - число коефіцієнтів рівняння.

При  $d = 2$  і  $k = 3$

$$\lambda = \frac{(k+2)(k+1)}{2 \cdot 1} = \frac{(3+2)(3+1)}{2 \cdot 1} = 10$$

тоді  $S^2_{\text{ад}} = \frac{48,87 - 11,84}{20 - 10 - 5} = 7,4$

б) визначення дисперсії відтворюваності.

Якщо досліди дублюються тільки в нульовій точці, то дисперсію відтворюваності можна визначити по формулі:

$$S^2_{\{y\}} = \frac{\sum_1^{n_0} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1} = \frac{11,84}{5} = 2,36$$

в) розрахункове значення критерія Фішера:

$$F_{\text{розр.}} = \frac{S_{\text{ад}}}{S^2_{\{y\}}} = \frac{7,4}{2,36} = 3,13$$

При числі ступеней вільності  $f_{\text{ад}}$  для більшої дисперсії –  $S^2_{\text{ад}}$  рівному 5 і числі ступеней вільності для меншої дисперсії –  $S^2_{\{y\}}$  рівному 5, табличне значення критерія Фішера рівно 5,05 [4, с. 257]. Так як  $F_{\text{табл.}} > F_{\text{розр.}}$ , то з 95% довірчою ймовірністю можна зробити висновок, що рівняння  $Y = 46,24 + 2,67X_1 - 6,6X_2 - 4,67X_3 + 2,67X_1 \cdot X_2 - 1,64X_1 \cdot X_3 - 1,84X_2 \cdot X_3 - 1,54X_1^2 + 3,29X_3^2$  можна вважати адекватним. *ув адекватним*

### 1.2.5. Перетворення рівняння регресії з переходом до іменованих величин

З допомогою співвідношень:

$$X_1 = \frac{C_1 - 20}{10}; X_2 = \frac{C_2 - 40}{20}; X_3 = \frac{B - 3}{2},$$

де  $C_1$  – вміст пластифікатора в епоксидному компаунді, м.ч.;

$C_2$  – вміст наповнювача, м.ч.;

$B$  – масове співвідношення бентоніт/слюда.

Перетворимо рівняння регресії з переходом до іменованих величин.



4. Для знаходження коефіцієнтів  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$  знаходимо наступне характеристичне рівняння:

$$\varphi(v) = \begin{vmatrix} B_{11}^{-v} & 1/2B_{12} & 1/2B_{13} \\ 1/2B_{21} & B_{22}^{-v} & 1/2B_{23} \\ 1/2B_{31} & 1/2B_{32} & B_{33}^{-v} \end{vmatrix} = 0$$

Підставляючи значення коефіцієнтів, знаходимо:

$$\varphi(v) = \begin{vmatrix} -1,54-v & 1,36 & -0,82 \\ 1,36 & -v & -0,92 \\ -0,82 & -0,92 & 3,29-v \end{vmatrix} = v^3 - 1,75v^2 - 8,44v + 2,28 = 0$$

Дане кубічне рівняння розраховуємо за способом визначення наближеного значення найменшого і найбільшого за абсолютною величиною кореня алгебраїчного рівняння. Одержуємо значення коренів:

$$v_{11} = +3,81; \quad v_{22} = 0,256; \quad v_{33} = -2,316;$$

В підсумку отримуємо наступне канонічне рівняння:

$$Y - 19,34 = 3,81X_1^2 + 0,256X_2^2 - 2,316X_3^2, \quad (1.49)$$

яке показує, що поверхність відгуку має вигляд двосмугових гіперболоїдів.

### 1.2.7. Побудова пертинів поверхності відгуку

Знання двомірних перетинів поверхності відгуку дає можливість одержати наочне уявлення про закономірності зміни критерія

оптимізації при варіюванні факторів, полегшують інтерпретацію результатів експеримента. Для побудови двомірних перетинів поверхності відгуку використовують адекватні математичні моделі об'єкта досліджень. Побудуємо перетин для випадку  $X_3=0$  (вагове співвідношення бентоніт/сляда = 3:1) і досліджуємо його з допомогою теорії інваріантів. (рис.1.1.).

Одержуємо три рівняння з трьома невідомими:

$$-3,08X_1 + 2,72X_2 - 1,64X_3 = -2,67$$

$$2,72X_1 - 1,84X_3 = 6,6$$

$$-1,64X_1 - 1,84X_2 + 6,58X_3 = 4,67$$

Визначник системи  $\Delta$ :

$$\Delta = \begin{vmatrix} -3,08 & 2,72 & -1,64 \\ 2,72 & 0 & -1,84 \\ -1,64 & -1,84 & 6,58 \end{vmatrix} = -22,3$$

$$\Delta X_1 = \begin{vmatrix} -2,67 & 2,72 & -1,64 \\ 6,6 & 0 & -1,84 \\ 4,67 & -1,84 & 6,58 \end{vmatrix} = -112,72$$

$$\Delta X_2 = \begin{vmatrix} -3,08 & -2,67 & -1,64 \\ 2,72 & 6,6 & -1,84 \\ -1,64 & 4,67 & 6,58 \end{vmatrix} = -158,65$$

$$\Delta X_3 = \begin{vmatrix} -3,08 & 2,72 & -2,67 \\ 2,72 & 0 & 6,6 \\ -1,64 & -1,84 & 4,67 \end{vmatrix} = -88,15$$

$$X_{1s} = \frac{\Delta X_1}{\Delta} = \frac{-112,72}{-22,3} = 5,05$$

$$X_{2s} = \frac{\Delta X_2}{\Delta} = \frac{-158,65}{-22,3} = 7,1$$

$$X_{3s} = \frac{\Delta X_3}{\Delta} = \frac{-88,15}{-22,3} = 3,95$$

2. Підставивши знайдені значення координат нового центра в рівнянні регресії, одержим значення критерія оптимізації в новому центрі  $Y_s$ .

$$Y_s = 46,24 + 2,72 \cdot 5,05 - 6,6 \cdot 7,1 - 4,67 \cdot 3,95 + 2,72 \cdot 5,05 \cdot 7,1 - 1,64 \cdot 5,05 \cdot 3,95 - 1,84 \cdot 7,1 \cdot 3,95 - 1,54 \cdot 5,05^2 + 3,29 \cdot 3,95^2 = 19,34$$

3. Після переносу центра в точку S рівняння приймає вигляд:

$$\hat{Y} = 19,34 + 2,72X_1X_2 - 1,64X_1X_3 - 1,84X_2X_3 - 1,54X_1^2 + 3,29X_3^2 \quad (1.48)$$

Три функції:

$$I_2 = \begin{vmatrix} B_{11} & 1/2B_{12} \\ 1/2B_{21} & B_{22} \end{vmatrix}$$

$$K_3 = \begin{vmatrix} B_{11} & 1/2B_{12} & 1/2B_{11} \\ 1/2B_{21} & B_{22} & 1/2B_{21} \\ 1/2B_{11} & 1/2B_{21} & B_{00} \end{vmatrix}$$

$I_1 = v_{11} + v_{22}$  являються інваріантами цілої раціональної функції.

1) підставляючи значення  $x_3 = 0$  в рівнянні поверхні відгуку, одержуємо наступне рівняння:

$$Y = 46,24 + 2,67X_1 - 6,6X_2 + 2,72X_1X_2 - 1,54X_1^2 \quad (1.49)$$

2)

$$I_2 = \begin{vmatrix} -1,54 & 1,36 \\ 1,36 & 0 \end{vmatrix} = -1,87; \quad I_1 = -1,54 + 0 = -1,54$$

$$K_3 = \begin{vmatrix} -1,54 & 1,36 & 1,335 \\ 1,36 & 0 & -3,3 \\ 1,335 & -3,3 & 46,24 \end{vmatrix} = -81,65$$

3) при  $I_2 < 0$  і  $K_3 \neq 0$  рівняння описує гіперболу, а її канонічне рівняння має вигляд:

$$\lambda_1 x^2_1 + \lambda_2 x^2_2 + K_3 / I_2 = 0,$$

де,  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  - корені характеристичного рівняння, причому  $\lambda_1$  має той знак, що і  $K_3$ .

4) характеристичне рівняння

$$\begin{vmatrix} B_{11}^{-\lambda} & 1/2B_{12} \\ 1/2B_{21} & B_{22}^{-\lambda} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.50)$$

або  $\lambda^2 + 1,54\lambda - 1,87 = 0$

корені характеристичного рівняння рівні:  $\lambda_1 = -2,29$   
 $\lambda_2 = +0,85$

5) канонічне рівняння гіперболи

$$-2,29X_1^2 + 0,85X_2^2 + 43,7 = 0 \quad (1.51)$$

б) координати нового центра S знаходимо із системи:

$$\begin{cases} B_{11}X_1 + 1/2 B_{12}X_2 + 1/2 B_1 = 0 \\ 1/2 B_{21}X_1 + B_{22}X_2 + 1/2 B_2 = 0 \end{cases}$$

Якщо  $I_2 \neq 0$ , то система має єдиний розв'язок.

$$-1,54x_1 + 1,36x_2 + 1,335 = 0;$$

$$1,36x_1 - 3,3 = 0;$$

звідси  $x_{1s} = 2,426$ ;

$$x_{2s} = 1,765.$$

7) кутовий коефіцієнт відносно осі гіперболи

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-B_{11}}{1/2 B_{12}};$$

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,29 + 1,54}{1,36} = -0,551;$$

$$\alpha = 151^\circ$$

8) канонічне рівняння гіперболи

$-2,29x_1^2 + 0,85x_2^2 = Y - 43,7$ , використовуємо для побудови ліній рівних значень відгуку, які мають вигляд гіпербол. Точки ліній рівних значень відгуку знаходимо з допомогою рівняння гіперболи в стандартній формі:

$$-\frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{b^2} = 1$$

Результати обчислень занесені в табл. 1.21. Точка Б називають „сідлом” або „мінімаксом”. В роботі 1 рекомендується „виповзати” із „мінімакса”, випливаючи уздовж позитивного напрямку одної із осі. Робимо вивчення перетину поверхності відгуку в напрямку осі  $x_2$ , так як нас цікавить мінімум. Аналіз двохмірного перетину поверхності відгуку при  $x_3=0$  показує,

що якщо вміст пластифікатора в компаунді варіювати в межах від 5 до 25 м.ч. на 100 м.ч. епоксидної смоли, то для одержання мінімальних величин деформації необхідно вводити від 100 до 180 м.ч. наповнювача на 100 м.ч. епоксидної смоли. Але з практичної точки зору такий вміст наповнювача недоцільний із-за високої в'язкості епоксидного компаунда

Таблиця 1.21

У	У-У <sub>s</sub>	ось X <sub>1</sub>		ось X <sub>2</sub>	
		a <sup>2</sup>	a	b <sup>2</sup>	b
55	+11,3	4,934	2,22	13,294	3,650
50	+6,3	2,751	1,66	7,412	2,723
45	+1,3	0,568	0,754	1,592	1,235
40	-3,7	1,616	1,27	4,353	2,086
35	-8,7	3,799	1,95	10,235	3,2
30	-13,7	5,983	2,445	16,118	4,015
25	-18,7	8,166	2,86	22,0	4,7
20	-23,7	10,349	3,22	27,88	5,28
15	-28,7	12,533	3,54	33,765	5,81
10	-33,7	14,716	3,834	39,647	6,3
5	-38,7	16,9	4,11	45,53	6,75

2. В'язкість епоксидного компаунда різко зростає, якщо вміст наповнювача в ньому перевищує 60 м.ч. на 100 м.ч. ЕД-20. Компаунд стає непридатним для заливки. Побачимо, наприклад, які величини деформації одержимо теоретично при вмісті наповнювача в компаунді

40 в.ч. Для цього будемо перетин  $X_2=0$  (вміст наповнювача 40 м.ч. на 100 м.ч. ЕД-20). Перетин побудуємо з допомогою метода [7, с.339]. в рівнянні поверхності відгуку підставляємо значення  $x_2=0$ , одержимо рівняння другого степеня з двома невідомими:

$$Y = 46,24 + 2,67X_1 - 4,67X_3 - 1,64X_1X_3 - 1,54X_1^2 + 3,29X_3^2 \quad (1.51)$$

2) визначимо координати нового центру S Для цього знайдемо часткові похідні і

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial x_1} &= 2,67 - 1,64X_3 - 3,08X_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} &= -4,67 - 1,64X_1 + 6,58X_3 = 0 \end{aligned} \right\}$$

прирівняємо їх до нуля:

Розв'язання системи рівняння дає можливість знайти координати нового центру S:

$$X_{1S} = +0,431; X_{3S} = +0,82$$

$$X_{1S} = +0,431; X_{3S} = +0,82$$

- 1) підставляєм значення  $X_{1S}$  і  $X_{3S}$  в рівняння регресії, знаходимо значення критерія оптимізації в новому центрі:  $Y_S = 44,89$
- 2) після переносу початку координат в новий центр рівняння набуває наступного вигляду:

$$Y = 44,89 - 1,64X_1X_3 - 1,54X_1^2 + 3,29X_3^2 \quad (1.52)$$

- 5) кут повороту осей визначимо із співвідношення:

$$\operatorname{ctg} 2\alpha = \frac{B_{11} - B_{33}}{B_{13}} = \frac{-1,54 - 3,29}{-1,64} = +2,94$$

Звідси одержуємо

Позит

- 3) визначимо коефіцієнти рівняння регресії в канонічній формі з допомогою наступних рівнянь:

$$B_{11} = B_{11} \cos^2 \alpha + B_{13} \sin \alpha \cdot \cos \alpha + B_{33} \sin^2 \alpha$$

Аналіз двохмірного перетину поверхності відгуку показує, що для руху до оптимуму необхідно збільшити вміст пластифікатора в епоксидному компаунді, в той же час масове співвідношення компонентів наповнювача можна варіювати в широких межах. Але так як в роботі було накладено обмеження, а саме: вміст пластифікатора в епоксидному компаунді не повинний перевищувати 30 м.ч., то мінімальні деформації, які можуть бути передбачені

$$\text{Т.ч. } \frac{\text{бентоніт, м.ч.}}{\text{слюда, м.ч.}} = 5,7.$$

### 1.3. Застосування метода симплекс-планування для пошуку оптимального складу епоксидного компаунду без обмеження за в'язкістю

Після одержання адекватної моделі прийнята стратегія руху в оптимальну область з допомогою метода послідовного симплекс-планування. Симплекс-планування відноситься до числа безградієнтних методів пошуку

теоретично рівні 45 од. деформації, при проведенні дослідів на тензодатчиках типу 2ПКП-20-100ГБ. Наприклад, якщо ми візьмемо криву рівних значень відгуку, відповідну 45 од. деформації, то при вмісті пластифікатора в епоксидному компаунді в кількості 20 м.ч. на 100 м.ч. ЕД-20, вагове співвідношення компонентів наповнювача повинно бути приблизно 5,7:1

оптимума в багатовимірному просторі. На відміну від градієнтних методів, він не потребує обчислень похідних функцій цілі, а тому пов'язаний з дуже простими розрахунками при виборі напрямлення руху - з кроковим рухом до оптимуму, при цьому для кожного кроку визначається тільки одне значення функції цілі (незалежно від числа факторів) [4, с.191]. Стратегія симплекс-планування може бути сформульована в таких простих правилах [1, с.

179]:

1. Одержані значення функції цілі в точках, що утворили симплекс  $S_0$ . Доповніть цей симплекс новим симплексом  $S_p$ , замінивши точку  $v_p$ ,

відповідно точці  $U_p$ , точкою  $v_p^*$ ;

2. Якщо результати застосування правила 1 приводять до того, що система симплексів починає обертатися навколо деякого найбільш високого значення (можливо обумовленого значення), то після  $K+1$  дослідів необхідно

3. Якщо значення  $U_p$  було найменшим в симплексі  $S_0$ , а значення  $U^*$  виявилось найменшим в симплексі  $S_p$ , то необхідно припинити застосовувати правило 1 і вернутися до симплексу  $B_0$ . Далі треба рухатися із симплекса  $B_0$ , відкинувши друге найменше значення, яке одночасно є і другим найменшим значенням для симплекса  $S_p$ . З допомогою матриці [4, с.193] були визначені координати вершин вихідного симплекса. Дані занесені в табл.1.22.

$$B_{33} = B_{11} \sin^2 \alpha - B_{13} \sin \alpha \cdot \cos \alpha + B_{33} \cos^2 \alpha \quad (1.54)$$

$$B_{13} = 2(B_{33} - B_{11}) \sin \alpha \cdot \cos \alpha + B_{13} (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) = 0 \quad (1.55)$$

$$B_{11} = -1,54 \cdot 0,972 - 1,64 \cdot 0,165 + 3,29 \cdot 0,038 = -1,675$$

$$B_{33} = -1,54 \cdot 0,028 + 1,64 \cdot 0,165 + 3,29 \cdot 0,972 = 3,422$$

$$B_{13} = 2(3,29 + 1,54) \cdot 0,165 - 1,64(0,972 - 0,028) = 0$$

4) одержуємо канонічне рівняння гіперболи:

$$-44,89 = -1,675X_1^2 + 3,422X_3^2 \quad (1.55.)$$

Одержане рівняння використовують для побудови ліній рівних значенню відгуку, які мають вигляд гіпербол. Точки кривих знаходимо з допомогою рівняння гіперболи в стандартній формі:

$$-\frac{X_1^2}{a^2} + \frac{X_3^2}{b^2} = 1$$

Результати обчислень наведені в таблиці 1.22.

Таблица 1.22

У	У-У <sub>s</sub>	ось X <sub>1</sub>		ось X <sub>3</sub>	
		a <sup>2</sup>	a	b <sup>2</sup>	b
45	+0,11	0,066	0,0245	0,032	0,18
43	-1,89	1,13	1,063	0,553	0,743
40	-4,89	2,92	1,71	1,43	1,2
35	-9,89	5,9	2,44	2,89	1,7
30	-14,89	8,87	2,98	4,35	2,087

припинити застосування правила 1 і повторити дослід, що дає підвищені результати.

Зв'язок кодованих і іменованих значень факторів характеризується наступними співвідношеннями:

$$X_1 = \frac{C_1 - 20}{10}, C_1 = 20 + 10X_1$$

$$X_2 = \frac{C_2 - 40}{20}, C_2 = 40 + 20X_2$$

$$X_3 = \frac{B - 3}{2}, B = 3 + 2X_3$$

Підставляючи значення елементів матриці планування в дані співвідношення знаходимо значення елементів робочої матриці:

$$C_1^{(1)} = 20 + (-0,819 \cdot 10) = 11,81$$

$$C_2^{(1)} = 40 + (-0,472 \cdot 20) = 30,56$$

$$B^{(1)} = 3 + (-0,334 \cdot 2) = 2,332$$

$$C_1^{(2)} = 20 + 0,819 \cdot 10 = 28,19$$

$$C_2^{(2)} = 40 + (-0,472 \cdot 20) = 30,56$$

$$B^{(2)} = 3 + (-0,334 \cdot 2) = 2,332$$

$$C_1^{(3)} = 20 + 0 \cdot 10 = 20$$

$$C_2^{(3)} = 40 + 0,945 \cdot 20 = 59,9$$

$$B^{(3)} = 3 + (-0,334 \cdot 2) = 2,332$$

$$C_1^{(4)} = 20 + 0 \cdot 10 = 20$$

$$C_2^{(4)} = 40 + 0 \cdot 20 = 40$$

$$B^{(4)} = 3 + 1 \cdot 2 = 5$$

Були приготовлені епоксидні компаунди, склад яких відповідав координатам вершин вихідного симплекса.

1-ий склад (перша точка вихідного симплекса):

Епоксидна смола ЕД-20	- 100 м.ч.
Пластифікатор ЕБФ	- 11,81 м.ч.
Бентоніт	- 21,3 м.ч.
Слюда	- 9,2 м.ч.
Затверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА)	- 14 м.ч.



2-й склад:		3-й склад:	
ЕД-20	- 100 м.ч.	ЕД-20	- 100 м.ч.
ЕБФ	- 28,19 м.ч.	ЕБФ	- 20 м.ч.
Бентоніт	- 21,3 м.ч.	бентоніт	- 41,9 м.ч.
Слюда	- 9,2 м.ч.	слюда	- 18 м.ч.
ПЕПА	- 14 м.ч.	ПЕПА	- 14 м.ч.
MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.	MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.
4-й склад:			
ЕД-20	- 100 м.ч.		
ЕБФ	- 20 м.ч.		
Бентоніт	- 33,33 м.ч.		
Слюда	- 6,67 м.ч.		
ПЕПА	- 14 м.ч.		
MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.		

**Для порівняння був вибраний компаунд старого покоління ЕЗК - 25**

Епоксидна смола ЕД-5	- 100 м.ч.
Трикрезилфосфат ТКФ	- 20 м.ч.
Кварцевий пісок КП-3	- 40 м.ч.
Слюда	- 20 м.ч.
ПЕПА	- 14 м.ч.

Досліди дублювалися двічі. Одержані експериментальні дані занесені в табл. 1.24.

Потім провели термоциклювання зразків. Режим термоциклювання:

-70<sup>0</sup>С - 1,5 год.  
+70<sup>0</sup>С - 1,5 год.  
+25<sup>0</sup>С – 1,5 год.

Одержані величини деформації при термоциклюванні наведені в табл.1.25.

Таблиця 1.24

Вершини вихідного симплекса	Фактори			Величини деформації		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$
1	11,81	30,56	2,332	47,5	(1.56.) <sup>5</sup>	46,5
2	28,19	30,56	2,332	52	50	51
3	20	59,9	2,332	34	39	36,5
4	20	40	5	40	42	41
Заводський компаунд						
ЕЗК-5				49	51,5	50,75

Таблиця 1.25

Вершини вихідного симплекса	Деформації (Y)			
	Y <sub>+70</sub> <sup>0</sup>	Y <sub>-70</sub> <sup>0</sup>	Y <sub>+25</sub> <sup>0</sup>	$\sum Y $
1	+16	0	+2	18
2	+28	-7	+6	41
3	24	-2	+3	29
4	24	-1	+1	26

Видно, що точка „2” є „поганою” точкою, тому що в компаунді при затвердінні, а також при термоциклюванні, можуть мати розвиток найбільших деформацій, тому її відкидають і замінюють „доброю” точкою, координати якої знаходимо по формулі:

$$X_{iy}^{(k+2)} = \frac{2}{k} \sum_{i=1}^k X_{iy} - X_{iy}^*$$

ПЕПА - 14 м.ч.

MoS<sub>2</sub> - 0,7 м.ч.

Відкидаємо „погану” 1-шу точку і знаходимо координати „хорошої” точки.

$$C_1^{(3+3)} = \frac{2}{3}(20 + 20 + 6,41) - 11,81 = 19,19$$

$$C_2^{(6)} = \frac{2}{3}(56,54 + 40 + 59,9) - 30,56 = 74$$

$$B^{(6)} = \frac{2}{3}(2,332 + 5 + 4,57) - 2,332 = 3,268$$

Склад епоксидного компаунда в 6-й точці:

ЕД-20 - 100 м.ч.

ЕБФ - 19,19 м.ч.

Бентоніт - 56,8 м.ч.

Слюда - 17,2 м.ч.

ПЕПА - 14 м.ч.

MoS<sub>2</sub> - 0,7 м.ч.

Експериментальні дані наведені в табл. 1.27.

Таблиця 1.27

Симплекс

Вершини симплекса	Фактори			Деформації		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$
3	20	59,9	2,332	34	39	36,5
4	20	40	5	40	42	41
5	6,41	56,54	4,57	33	33	33
6	19,19	74	3,268	52,5	53	52,75

Дослід показує, що шоста точка є „поганою” точкою в симплексі S<sub>2</sub>, так як отримана деформація є найбільшою. Повернемося до симплексу S<sub>1</sub> і заберемо із нього „погану” точку - четверту.

Знаходимо координати „хорошої” точки:

$$X_1^{(3+4)} = \frac{2}{3}(11,81 + 20 + 6,41) - 20 = 4,83$$

$$X_2^{(7)} = \frac{2}{3}(30,56 + 59,9 + 56,54) - 40 = 58,05$$

$$X_3^{(7)} = \frac{2}{3}(2,332 + 2,332 + 4,57) - 5 = 1,826$$

Склад епоксидного компаунда в 7-й точці:

ЕД-20	- 100 м.ч.
ЕБФ	- 4,83 м.ч.
Бентоніт	- 37,55 м.ч.
Слюда	- 20,5 м.ч.
ПЕПА	- 14 м.ч.
MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.

Із дослідних даних видно, що деформації, які при затвердінні епоксидного компаунда, відповідного 7-й точці (компаунд №7), майже такі самі, як і у епоксидного компаунда, відповідного 5-й точці (компаунд №5). Але в'язкість компаунда №7 набагато більша, чим в'язкість компаунда №5.

Таблиця 1.28.

### Симплекс

Вершини симплекса	Фактори			деформації		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$
1	11,81	30,56	2,332	47,5	45,5	46,5
3	20	59,9	2,332	34	39	36,5
5	6,41	56,54	4,57	33	33	33
7	4,83	58,05	1,83	32	33	32,5

Здійснюємо подальший рух в факторному просторі. Для цього відкинемо першу точку і обчислимо координати нової – восьмої точки:

$$X_1^{(3+5)} = \frac{2}{3}(20 + 6,41 + 4,83) - 11,81 = 9,03$$

$$X_2^{(8)} = \frac{2}{3}(58,05 + 56,54 + 59,9) - 30,56 = 85,82$$

## Склад компаунда в восьмій точці:

ЕД-20	- 100 м.ч.
ЕБФ	- 9,03 м.ч.
Бентоніт	- 65,42 м.ч.
Слюда	- 20,4 м.ч.
ПЕПА	- 14 м.ч.
MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.

В'язкість компаунда №8 дуже велика. Компаунд не вдалося залити в комірки для одержання експериментальних даних. Тому деформації, в процесі затвердіння компаунда №8 невідомі.

Таким чином, можна зробити висновок, що руху в факторному просторі заважає велика в'язкість епоксидних компаундів. Найбільш

прийнятний епоксидний компаунд відповідає 5-й точці. Компаунд №5 характеризується тим, що має майже таку в'язкість як і заводський компаунд ЕЗК-25, а деформації, розвинуті в процесі його затвердіння в 1,5 раза менші, чим у ЕЗК-25 при проведенні експеримента на тензодатчиках типу 2ПКП-20- 100ГБ. Оптимізованому складу привласнено найменування ЕБС-5:

ЕД-20	- 100 м.ч.
ЕБФ	- 6,41 м.ч.
Бентоніт	- 46,34 м.ч.
Слюда	- 10,15 м.ч.
ПЕПА	- 14 м.ч.
MoS <sub>2</sub>	- 0,7 м.ч.

#### 1.4. Застосування метода симплекс-планування для пошуку оптимального складу епоксидного компаунда з обмеженням за в'язкістю

Розроблений компаунд ЕБС-5 володіє порівняно з ЕЗК-25 підвищеною в'язкістю. Тому недивлячись на малі величини деформації компаунд ЕБС-5 менш технологічний, ніж ЕЗК-25, і, по всій ймовірності, його застосування обмежене модулями з дуже чутливими до деформації елементами. Завдання пошуку складу компаунда ЕБС, що володіє при 35-45°C близької до ЕЗК-25 в'язкістю, нами розв'язувалась з допомогою метода симплекс-планування компромісна задача: „Знайти склад

компаунда ЕБС, що володіє мінімальними деформаціями: остаточною при +25°C після полімеризації, остаточною при +25°C після термоциклізації, при +70°C і -70°C при термоударах, при накладеному обмеженні за в'язкістю не більш 50 хв при 45°C по віскозиметру ВЗ-4». При пошуку оптимального складу застосований комплексний критерій, що враховує всі частинні критерії. В якості критерія

вибрана узагальнена функція бажаності  $B$ , що представляє собою середню геометричну бажаностей окремих частинних критеріїв  $c_i$  Як  $F$  так і  $B$  можуть застосовувати значення від 0 до 1. Для складу, якість якого визначається показниками узагальненої функції бажаності представляє собою середню геометричну бажаностей окремих частинних критеріїв:

$$D = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \dots d_n} \quad (1.57.)$$

Формула для частинної бажаності кожного індивідуального показника має вигляд:

$$d_i = \exp[-\exp(y'_i)] \quad (1.58.)$$

Для одержання функції бажаності необхідно перевести в безрозмірну шкалу  $U$  всі вимірні показники властивостей

$Y'_i$  - рівномірна і безрозмірна шкала;

$U_i$  - рівномірні і нерівномірні шкали.

:

$$Y' = a_0 + a_1 Y_i \text{ – для рівномірної шкали} \quad (1.59.)$$

$$Y' = a_0 + a_1 Y_i + a_2 Y_i^2 \text{ – для нерівномірної шкали} \quad (1.60.)$$

**Таблиця 1.28**

Список факторів

Найменування факторів	Позначення факторів	Нульовий рівень факторів	Інтервал варіювання факторів
Вміст пластифікатора ЕБФ, С <sub>1</sub> , м.ч.	X <sub>1</sub>	20	8
Вміст наповнювача, С <sub>2</sub> , м.ч.	X <sub>2</sub>	40	20
Об'ємне співвідношення бентоніт/сляда, В	X <sub>3</sub>	3	2

На рис. 1.4. показано шкали  $Y$ ,  $Y'$ ,  $i$ . Шкала вимірних значень  $Y_i$  перелічена в безрозмірну шкалу  $Y'$ . Коефіцієнти  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  в рівняннях (1.59, 1.60) обчислені по трьом базовим точкам на шкалі бажаності.

Подальша методика планування і проведення експеримента викладена вище.

$$X_1 = \frac{C_1 - 20}{8}$$

$$C_1 = 20 + 8X_1$$

$$X_2 = \frac{C_2 - 40}{20}$$

$$C_2 = 40 + 20X_2$$

$$X_3 = \frac{B - 3}{2}$$

$$B = 3 + 2X_3$$

Зв'язок кодованих і іменованих значень факторів характеризується наступними співвідношеннями:

Датчик - ПКБ-10-100. Режим затвердіння: 40 хв при +25°C від моменту введення затверджувана +2 год при +70°C +1,5 год при +25°C.

Пластифікатор ЕБФ (ЕКФ)	$C_1$
Поліетиленполіамін	- 14 м.ч.
Молібденіт високої чистоти	
МВЧ-1	- 1 м.ч.
Бентоніт	
Слюда	$C_2$ в співвідношенні до В

Режим термоударів: +70°C 2год; -70°C 2год; +25°C 1,5 год.

Компаунд: епоксидна смола ЕД-20

Робоча матриця і результати експеримента приведені в табл. 1.29.

Розрахунок п'ятої точки провадили при відкиданні „поганої” другої точки. Одержавши дані експеримента в п'ятій точці прийняли розв'язок в якості „поганої” точки вважати четверту. Таким чином, очевидний симплекс мав вершини в точках 1, 3, 5, 6. При цьому виявилось, що в точці 6 компаунд володіє підвищеною в'язкістю (табл.1.30). В зв'язку з цим вирішили повернутися до симплексу з вершинами в точках 1, 3, 5, 4. Послідовно відкидали прийняті за „погані” точки 3 і 1, замінюючи

їх точками 7 і 8. Однак значення критерія оптимізації в нових точках виявилися нижчими, чим у відкинутих „поганих” точках (табл.1.30). Далі прийняли вирішити припинити подальший рух симплекса і, прийняв за нульовий рівень точку 5, зменшити крок варіювання факторів (табл.1.30).

Таблиця 1.29

№ дос-віда	Робоча матриця					Величина деформації, відн.од.						В'язкість, при 45°C по ВЗ-4, хв.	Д
						остаточна, +25°			термоудари				
	$C_1$ , м.ч.	$C_2$ , м.ч.	В	Бен-тоніт, м.ч.	Слюда, м.ч.	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\overline{\varepsilon_{ост}}$	$\varepsilon_{+70}$	$\varepsilon_{-70}$	$\varepsilon_{+25}$		
1.	13,47	30,56	2,34	27	3,6	40	41	+40,5	-29	+25	-1	12	0,75
2.	26,5	30,56	2,34	27	3,6	44	40	+42	-38	+34	-1	9	0,63
3.	20	58,88	2,34	52	6,9	50	47	+48,5	-30	+24	0	25	0,73
4.	20	40	5,0	37,56	2,35	52	45	+48,5	-33	+28	+1	11	0,66
5.	9,3	55,44	4,1	51,5	3,93	36	37	+36,5	-22	+22	-1	33	0,91
6.	6,04	50,72	3,77	46,9	3,8	41	36	38,5	-25	+28	-3	31	0,73
7.	12,56	50,72	3,77	46,9	3,8	46	46	46	-28	+20	-2	20	0,71
8.	9,3	64,88	3,77	59,88	5,0	44	42	43	-20	+18	+1	55	0,82
9.	9,3	55,44	5,1	52,24	3,2	39	40	39,5	-23	+18	0	33	0,87
10.	9,3	40,24	4,68	37,7	2,5							-	-
11.	4,0	64,3	4,2	59,8	4,5							>100	-
12.	14,7	63,28	4,63	59,28	4,0	45	47	46	-27	+31	+1	42	0,68

Вершини нового вихідного симплекса при зменшенні кроку 6, 7, 8, 9. По результатам експерименту точка 7 являється „поганою”. Відкинувши точку 7, будуємо новий симплекс з вершинами 6, 8, 9, 10. При розрахунку величин факторів виявилось, що вміст наповнювача в точці 10 близько до вмісту наповнювача в точці 9 при однаковому вмісті пластифікатора, тому заздалегідь можна сказати, що точка 10 являється „поганою”. Побудували симплекс з вершинами 7, 8, 9, 11. Розрахунок складу в точці 11 показав, що він має в'язкість > 100 хв при 45 хв. Провели розрахунок складу нової точки 12 для симплекса 6, 7, 9, 12. При цьому показалося, що величина узагальненого критерія оптимізації нижча, чим у симплекса 6, 7, 8, 9. Так як по складу компаунд в точці 9 близький до складу в точці 5, а величина  $D$  в точці 5 більша, чим в точці 9, в зв'язку з цим симплекс планування припинили і за точку, близьку до області

## Склад компаунда ЕБС-5М:

Епоксидна смола ЕД-20	- 100 м.ч.
Поліетиленполіамін	- 14 м.ч.
Пластифікатор ЕБФ (або ЕКФ)	- 9,3 м.ч.
Бентоніт	- 51,5 м.ч.
Слюда	- 3,9 м.ч.
Молібденіт високої чистоти МВЧ-1	- 1,0 м.ч.

оптимума прийнята точка 5. Новому компаунду присвоєно індекс ЕБС-5М (компаунд дуже близький по складу і властивостям до ЕБС-5, але володіє значно меншою в'язкістю).

Таблиця 1.30.

## Список факторів на новому кроці варіювання

Найменування факторів	Позначення факторів	Нульовий рівень факторів	Інтервал варіювання факторів
Вміст пластифікатора, ЕБФ, $C_1$ , м.ч.	$X_1$	9,3	4
Вміст наповнювача, $C_2$ , м.ч.	$X_2$	55,44	10
Об'ємне співвідношення бентоніт/слюда, $B$	$X_3$	4,1	1

**ВИСНОВКИ**

1. Встановлено, що на основі проведених експериментів нелегко встановити переваги якого-небудь пластифікатора або наповнювача, так як кожна система пластифікатор-наповнювач при реалізації суміжного плану знаходилася в різних умовах. В якості основних об'єктів дослідження розглянуті пластифікатор - ЕКФ і

наповнювач - природні алюмосилікати (бентоніт і слюда).

2. З допомогою ротатабельного планування другого порядку було поставлено експеримент і знайдено числові значення критерія оптимізації. Експериментальні дані використовували для визначення коефіцієнтів рівняння регресії. В результаті встановили, що з 95 % довірчою ймовірністю рівняння вважається адекватним.



3. Під час дослідження метода симплекс-планування для пошуку оптимального складу епоксидного компаунда без обмеження за в'язкістю встановили, що руху в факторному просторі заважає велика в'язкість епоксидних компаундів. Найбільш прийнятний епоксидний компаунд відповідає 5-й точці. Отже, оптимізованому складу привласнено найменування ЕБС-5.

4. Завдання пошуку складу компаунда ЕБС, що володіє при 35-45°C близької до ЕЗК-25 в'язкістю, нами розв'язувалась з допомогою метода симплекс-планування компромісна задача і було встановлено, що за точку, близьку до області оптимума прийнята точка 5.

5. Новому компаунду присвоєно індекс ЕБС-5М (компаунд дуже близький по складу і властивостям до ЕБС-5, але володіє значно меншою в'язкістю).

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановський Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М.: Наука, 1976. - 280 с.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высш. шк., 1978. - 320 с.
3. Бендат Дж.С., Пирсол А.Г. Измерение и анализ случайных процессов /Пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского/ Под ред. И.Н. Коваленко. - М.: Мир, 1971. - 408 с.
4. Боднар А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. - К.: Вища школа, 1976. - 220 с.
5. Бондарь А.Г. и др. Исследование влияния технологических параметров на свойств алюмофосфатного вяжущего методом полного факторного эксперимента. Журнал «Реферативная информация», секция химической технологии, вып.15, 1974.
6. Горский В.Г., Адлер Ю.П. Планирование промышленных экспериментов (модели статики). - М.: Металлургия, 1974. - 264 с.
7. Горский В.Г., Адлер Ю.П., Талалай А.М. Планирование промышленных экспериментов (модели динамики). - М.: Металлургия, 1974. - 112 с.
8. Дэниел К. Применение статистики в промышленном эксперименте /Пер. с англ, под ред. Э.К.Лецкого. - М.: Мир, 1979. - 301 с.
9. Жлуктенко В.І., Наконечний С.І., Савіна С.С. Теорія ймовірностей і математична статистика: у 2-х ч. - 4.2. Математична статистика. — К.: Київ, нац. екон. ун-т, 2001. - 336 с.
10. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. - М.: Химия, 1978. - 376с.
11. Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. - М.: Атомиздат, 1978. -
12. Іванюта І.Д., Рибалко В.І., Рудоміно-Дусятська І.А. Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики. - К.: Слово, 2003. - 272с.
13. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. - М.: Наука, 1970. - 104 с.
14. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров /Пер. с англ. И.Г.Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Вайнштейна и др.; под общ. ред. И.Г. Арамановича. - М.: Наука, 1978. - 832с.
15. Круг Г.К. Математическое описание и оптимизация многофакторных процессов. - Труды МЭИ, 1966.
16. Маркова Е.В., Рохваргер А.Е. Математическое планирование химического эксперимента. - М.: Знание, 1971. - 32 с.
17. Маркова Е.В., Руководство по применению латинских планов при планировании эксперимента с качественными факторами. - Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1971. — 156 с.
18. Моденов П.С. Аналитическая геометрия. - М.: Высшая школа, 1969.
19. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965. - 340 с.
20. Нелинейная корреляция и регрессия /С.Н. Воловельская, А.И. Жилин, С.А. Кулиш, В.Б. Сивый. - К.: Техніка, 1971. - 130 с.
21. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов /К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер и др./ Пер. с нем. Г.А.Фоминой, Н.С. Лецкого; под ред. Э.К. Лецкого. - М.: Мир, 1977. - 552 с.
22. Планирование эксперимента. /Сборник под ред. Г.К. Круга / - М.: Наука, 1966.
23. Румшинський Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. - М.: Наука, 1971.
24. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. - К.: Техніка,

1977.-768 с.

25. Сиренко Г. А. Основы научных исследований: Программа и методические указания для химиков-технологов. - Хмельницький: Хмельн. технол. ин-т, 1979. - 34 с.
26. Солтис М.М., Загордонський В.П. Теоретичні основи процесів хімічної технології. - Львів: Видави. Центр Львів, нац. ун-ту імені Івана Франка, 2003. - 430 с.
27. Степанов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. - М.: Машиностроение, 1972. - 232 с.
28. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей /В.З. Бродский, Л.И. Бродский, Т.И. Голикова и др. - М.: Металлургия, 1982. - 752 с.
29. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 262 с.
30. Уайлд Д. Дж. Методы поиска экстремума /Пер. с англ. А.Н. Кабалева, Е.П. Маслова, В.Д. Спиридонова; под ред. А.А. Фельдбаума.- М.: Наука, 1967. - 268 с.
31. Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента. Планирование регрессионных экспериментов. - М.: Наука, 1971. - 312 с.
32. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента /Пер. с англ. - М.: Мир, 1976. - 406 с.
33. Шакалис В.В. Моделирование технологических процессов. - М.: Машиностроение, 1973. - 136 с.
34. Матрунчик Д. М. Розробка захисних епоксидних покриттів з керованими властивостями для лопаток вхідного направляючого апарату авіадвигунів //Автореф. Дисертації на здобуття наукового ступеня к.т.н. за спеціальністю 05.02.01 Матеріалознавство [технічні науки] (13 механічна інженерія)]. – Луцьк: нац.техніч. ун.-т, 2020.
35. Сиренко Г.О., Солтис Л.М., Мартинюк М.І. Технологія отримання та властивості мастильних присадок на основі мідного комплексу аддукту моногліциділових етерів та поліамінів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1064-1070.
36. Сиренко Г.О., Мартинюк М.І., Солтис Л.М., Мандзюк І.А. Вплив пластифікаторів на напружений стан епоксидних композитів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 3. – С. 440-449.
37. Сиренко Г.О., Мартинюк М.І., Солтис Л.М., Мандзюк І.А. Порівняльний аналіз визначення напруженого стану епоксидних компаундів гідростатичною усадкою та тензометричною деформацією // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т.17. – №4. – С.625-629.
38. Sirenko H.O., Soltys L.M., Sulyma I.V., Martynyuk M.I. Methods of Thermochemical and Mechanical Activation of Fillers of Polymer Composite Materials // Physics and Chemistry of Solidstate. – 2017. – Vol.18. - №2. P.249-251.
39. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulym, R.V. Initsky, N.V. Shmaltser M.I. Kretoy, A.M. Zavoyko, O.V. Kuzyshyn. Problem of Selection and Properties of Lubricants for Ethelene HighPressure Compressors. 5. Compatibility of Oils with Polyethylene // Physics and Chemistry of Solidstate. – 2017. – Vol. 18, № 4. P.460-466.
40. H.O. Sirenko , M.I. Martynyuk , V.P. Svidersky . Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 1. Statement of a question of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. Physics and Chemistry of Solidstate. – 2018. – Vol. 18, № 3.
41. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P.Svidersky, N.V. Shmaltser, O.V. Kuzyshyn .Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 2.Characteristic of object of investigation. 2018. – Vol. 19, № 4. P.345-351.
42. Мартинюк М.І., Сиренко Г.О., Бойко Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд) // Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2014. – Вип. XVIII. – С. 115 – 132.
43. Сиренко Г.О., Мартинюк М.І., Мандзюк І.А. Метод та методологія дослідження деформаційних та пружних властивостей епоксидних композитів під час твердіння та термоударів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2016. – Вип. XX. – С. 97-112.
44. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P.Svidersky, N.V. Shmaltser, M.I.Kretoy, A.M.Zavoyko, O.V. Kuzyshyn. Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2017. – Вип. XXI. – С. 4 – 43.
45. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.I. Kyrychenko, N.V. Shmaltser, V.M. Kyrychenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil. Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 4 – 19.
46. Г.О. Сиренко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк, І.В. Говдяк. Застосування дисперсійної аналізи у дослідженні тертя та зношування метало-полімерних пар. Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 44 – 62.
47. Г.О. Сиренко, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 2. Кореляційна аналіза. Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 63 – 90.
48. Г.О. Сиренко, М.Б. Складанюк, І.В. Говдяк, М.І. Мартинюк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 1. Дисперсійна аналіза (теорія). Вісник Прикарп. ун–ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 91 – 107.

49. Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк, О.В. Кузишин, Н.В. Ковалишин, І.В. Говдяк. Теоретичні основи цукрового діабету. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2019. – Вип. XXIII. – С. 4 – 70.
50. Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, Мартинюк М.І. Математичний опис нано- та мікрошорстких поверхонь тертя та зношування твердих тіл. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2019. – Вип. XXIII. – С. 71 – 121.
51. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведение исследований в легкой и текстильной промышленности. – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 264 с.)
52. Кобельчук Ю.М. Исследование в области синтеза и применения новых активных разбавителей эпоксидных смол/Автореф. Канд. Дис. – Днепропетровск.- ДХТИ, 1974.
53. Тиниус К., Пластификаторы. /Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Э.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской. – Москва: Химия, 1964. – 916 с.
54. Мандзюк І.А. Исследование условий возникновения внутренних напряжений в многокомпонентных эпоксидных системах с целью создания новых эпоксикомпозитов/Дис, к.т.н. за спец.02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений/Днепропет. химико-технол. ин-т, 1981, 130 с.
55. Мандзюк І.А., Нестер В.Р., Кравченко В.П. Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. –42 с.

**Автори:**

**Сіренко Г.О.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мартинюк М.І.** – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Мандзюк І.А.** – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімічної технології фізичної хімії

## ФІЗИКО-ХІМІЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 665.7.035

Комашко О.В., Сіренко Г.О.

### Фізико-хімія та технологія композитних матеріалів (огляд і методологія)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Мета дослідження: подальший розвиток хемо-механо-активаційної (ХМА) технології і покращення показників властивостей композитних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) та інших флуоромісних полімерів; та можливість ХМА-технології при екструзійній модифікації цих матеріалів [1-27].

**Ключові слова:** композитні матеріали, хемо-механо-активаційна технологія, екструзія.

#### Вступ

Композитний матеріал (композит) – гетерофазний матеріал, окремі фази якого виконують специфічні функції, забезпечуючи йому властивості, яких не має жодний із компонентів окремо [28].

Огляд складається із таких розділів:

1. Фізико-хімічні методи модифікування політетрафторетилену.
2. Вплив механічної активації полімерів та наповнювачів на властивості ПТФЕ-композитів.
3. Поняття екструзії.

#### 1. Фізико-хімічні методи модифікування політетрафторетилену.

Огляд літературних джерел [29-31] дозволяє констатувати низький потенціал традиційних технологічних підходів при отриманні полімерних композитних матеріалів на основі ПТФЕ.

Однак, можуть бути здійснені різні прогресивні технологічні прийоми, що дозволяють забезпечити отримання композитних матеріалів і виробів з них з необхідними експлуатаційними властивостями:

- а) синтез полімерних матриць різного складу і будови [32];
- б) утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів з різним рівнем взаємодії [32];
- в) модифікування матриць різного походження спрямованою зміною структури і структурної взаємодії енергетичним впливом [29, 33, 34];

г) матричне модифікування активуючими добавками різного розміру, форми і властивостей їх частинок [35, 36];

д) створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками [31, 37].

#### Модифікування полімерних композитних матеріалів (ПКМ):

1. Хімічне модифікування:
  - а) введення мономерів в процесі синтезу полімерів;
  - б) поверхнева обробка розтопами і розчинами.
2. Фізичне модифікування:
  - а) механічним впливом;
  - б) диспергуванням;
  - в) температурно-тимчасове;
  - г) газовим розрядом;
  - д) електричним розрядом;
  - е) вибуховим пресуванням;
  - ж) введенням наповнювачів.

#### 2. Вплив механічної активації наповнювачів на властивості ПТФЕ-композитів

Відомо, що найбільш дефектним місцем структури наповнених полімерних систем є граничний шар між матрицею і частинками наповнювачів, оскільки руйнування матеріалу, як правило, відбувається по міжфазним межах [38].

Тому, для одержання необхідного рівня адгезійної взаємодії на межі розділу фаз наповненого композиту необхідно, щоби і полімерна макромолекула, і частинка

наповнювача мали достатню поверхневу активність.

Перспективним напрямком підвищення ефективності взаємодії ПТФЕ і наповнювача є вдосконалення операції змішування компонентів ПКМ.

Під час цієї операції відбувається не тільки механічне перемішування частинок полімеру і наповнювача, але і їх активація в результаті зіткнення частинок одна об одну і стінки змішувача. Крім того, при змішуванні відбувається трибоактивація суміші [39].

### 3. Поняття екструзії.

Екструзія – процес отримання виробів шляхом продавлювання (екструдуювання) матеріалу через формувальний отвір у матриці або серії матриць.

Класичний екструдер (екструзійний прес) – машина для формування пластичних матеріалів шляхом надання їм форми за допомогою продавлювання (екструзії) через профілювальний інструмент – екструзійну головку.

Види екструзії:

- а) холодна екструзія (без підведення енергії у формі тепла);
- б) тепла екструзія (попередній підігрів сировини);
- в) гаряча екструзія (забезпечується нагрівання сировини в зоні шнека та екструзійної головки).

У багатьох галузях поширення набув метод «гарячої екструзії», який здійснюється при високих швидкостях і тиску, при значному перетворенні механічної енергії у теплову.

Екструдований виріб (екструдат) необхідного профілю виходить з екструдера в сильно нагрітому стані (його температура часто становить від 125 до 350 °С), і для збереження форми потрібно його швидко охолодження. Екструдат надходить на конвеєрну стрічку, що проходить через чан з холодною водою, де він твердне. Для охолодження екструдата також застосовують обдування холодним повітрям і зрошення холодною водою. Сформований продукт надалі розрізається чи змотується в котушки.

### Використані літературні джерела інформації

1. Сиренко Г.А. Материалы графелон и флубон для уплотнительных пар // Тез. докл. III Всесоюзного совещания по уплотнительной технике. Сумы ВНИИкомпрессормаш, 1982. – С. 42-43.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – Київ: Техніка, 195. – 195 с.
3. Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
4. Применение антифрикционные материалов типа флубон в узлах трения проявочных машин // Г.А. Сиренко, В.Ф. Вельбой, Б.О. Таланкин и др. // Техника кино и телевидения. – 1988. - № 5. – С. 52-55.
5. Дослідження зносостійкості і теплопровідності деформованого композиційного матеріалу флубон-15 // В.П. Свідерський, Г.О. Вельбой, Г.О. Сиренко та ін. // Проблеми сучасного машинобудування. – Хмельницький, ТУП. – 1996. – С. 83-85.
6. Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Машиностроение и металлообработка. – Київ: Вища школа. – 1977. - № 20. – С. 44-45.
7. Сиренко Г.А. Новые антифрикционные пластмассы на основе термостойких полимеров // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ. – 1980. - № 2. – С. 6-11.
8. Сиренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: Монографія / За ред. Г.О. Сиренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230 с.
9. Сиренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості полімерних композитів: Монографія / За ред. Г.О. Сиренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292 с.
10. Будник А.Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена // Дисер. канд. техн. наук за спец.: 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы и 05.02.04 – трение и износ в машинах / Науч. руковод. канд. техн. наук, доцент Сиренко Г.А. – г. Киев: Институт проблем материаловедения АН Украины, 12.07.1993. – 132 с.
11. Дробот О.С. Разработка и исследование износостойких ориентированных карбопластиков для цилиндрико-поршневых уплотнений компрессорных машин // Дисерт. канд. техн. наук за спец. 05.02.04 – трение и износ в машинах / Науч. руков. докт. техн. наук професор Сорокин Г.М., науч. консульт. канд. техн. наук, доцент Сиренко Г.А. – г. Хмельницький: Хмельницький технологический институт, 24.12.1991. – 206 с.
12. Кузишин О.В. Формування та властивості наноплівки неорганічних та органічних рідин на металевих поверхнях під час динамічного контакту при надвисоких тисках // Дисерт. канд. фізико-матем. наук за спец. 01.04.18 – фізика і хімія поверхні / Наук. керівник доктор техн. наук, професор, акад. Академії технол. наук України Сренко Г.О. – м. Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 7.03.2014 р. – 167 с.

13. Мідак Л.Я. Фізико-хімія та антифрикційні властивості композитів термотривких полімерів під час взаємодії з титановими сплавами // Дисерт. канд. хіміч. наук за спец. 02.00.21 – хімія твердого тіла / Наук. керів. д.т.н., професор Сіренко Г.О. – м. Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 24.02.2006 р. – 135 с.
14. Свидерський В.П. Исследование работоспособности поршневых уплотнений из новых самосмазывающихся материалов // Дисерт. канд. техн. наук за спец. 05.04.06 – вакуумная и компрессорная техника / Наук. руков. канд. техн. наук, старший науч. сотруд. Новиков И.И., науч. консул. канд. техн. наук, доцент Сиренко Г.А. – г. Ленинград: Ленинград. политехн. ин-т им. М.И. Калинина. – 16.06.1981 г. – 124 с.
15. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон // Дисерт. доктора технічних наук за спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ. – 08.12.1997 р. – 537с.
16. Складанюк М.Б. Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією // Дисерт.канд. фіз.-мат. наук за спец. 01.04.18 – фізика і хімія поверхні / Наук. керів. д.т.н., професор Сіренко Г.О. – м. Івано-Франківськ: Прикарп. ун-т ім. Василя Стефаника, 29.08.2015 р. – 262 с.
17. Солтис Л.М. Вплив мікрошорсткості поверхонь полімерного композиту та металу на фізико-хімічні трибоконтатні процеси // Дисер. канд. хім. наук за спец. 01.04.18 – фізика і хімія поверхні / Наук. керів. д.т.н., професор Сіренко Г.О. – м.Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 07.12.2012 р. – 247 с.
18. Тараненко С.Н. Исследование трения металлополимерных пар при ограниченной смазке и разработка антифрикционных термостойких композитов для тяжело нагруженных сопряжений // Дисер. канд. техн. наук за спец. 05.02.04 – трени и знос в машинах / Науч. руков. докт. техн. наук, професор Сорокин Г.М.; науч. консул. канд. техн. наук, доцент Сиренко Г.А. – г. Гомель: Інститут механіки металло-полімерних систем 15.03.1990 р. – 206 с.
19. ТУ 20.6 – 02071234-001: 2016 «Заготовки фторопластових композицій флубон – Ф4ВВ15, Ф4ВВ20, Ф4ВВ15ДМ10», введено в дію від 16.02.2016 р./Розроблено Г.О. Сіренко, В.П. Свидерський, Л.М. Кириченко/ Затверджено: Проректор з наук. роботи Хмельницького нац. ун-ту Г.Б. Параска (16.02.2016 р.)
20. Отчет по научно-исследовательской теме № 18 «Разработка и создание самосмазывающихся материалов для узлов уплотнений компрессоров без смазки высокого давления» / Заказчик: ЛенНИИхиммаш (г. Ленинград), 1972 // Исполнитель: Хмельницкий технологический институт // Исполнители: Г.А. Сиренко (науч. руков.); Л.И. Ганзюк, Э.И. Дружинин, В.И. Кириченко, А.А. Лысенко и др., 1972. – 86 с.
21. Отчет по научно-исследовательской теме № 43 «Разработка и свойства самосмазывающихся материалов на основе термостойких полимеров для машин и аппаратов химического машиностроения» / Заказчик: ЛенНИИхиммаш (г. Ленинград), 1973 // Исполнитель: Хмельницкий технологический институт // Исполнители: Г.А. Сиренко (науч. руков.), В.П. Свидерский, И.А. Гриневич (ХТИ); В. Герасимов, и др. П. Журавлев (ВНИИСС), 1973.
22. Отчет по научно-исследовательским темам № 43 (гос. регистрация № 73041345; № 4015009) / Заказчик: ЛенНИИхиммаш (г. Ленинград), та № 57 (гос. регестация № 74015009) / Заказчик: ВНИИСС (г. Владимир). «Разработка термостойких материалов на основе фенолона» // Исполнитель ХТИ: исполнители: Г.А. Сиренко (науч. руков.); В.П. Свидерский, И.А. Мандзюк, Р.В. Гриневич, В.Д. Герасимов и др., 1976. – 316 с.
23. Исследование и подбор смазок и антифрикционных материалов для этиленовых компрессоров // Отчет по научно-исследовательской работе по теме № 101 (Гос. регистр. № 76045562) по договору с ЛенНИИхиммаш / Г.А. Сиренко (науч. руков.) И.А. Мандзюк, Р.В. Гриневич, А.С. Дрышук и др., 1977. – 49 с.
24. Разработка и исследование свойств антифрикционных материалов на основе фенолона и полиарилата // Отчет по научно-исследовательской работе по теме № 102 (Гос. регистр. № 76045559) по договору с ЛенНИИхиммаш / Г.А. Сиренко (науч. руков.); исполн.: И.А. Мандзюк, В.П. Свидерский, А.С.Чиркина, Р.В. Гриневич, Л.М. Кириченко и др., 1977. – 100 с.
25. Разработка, исследование и промышленное внедрение антифрикционных материалов для работы в морской воде // Отчет по научно-исследовательской работе по теме № 100-96 / 76 (Гос. регистр. № 7701443) по договору с предприятием п/я 2962) / Г.А. Сиренко (науч. руков.); виконав.: И.А. Мандзюк, Л.М. Кириченко, А.С. Чиркина, Н.Ф. Семенюк и др., 1978. – 153 с.
26. Проведение работ по применению антифрикционных полимерных материалов для подшипников та насоса НШ-10 Е // Отчет по научно-исследовательской работе по теме № 161 (Гос. регистр. №

- 78022195 по договору с Винницким заводом тракторных агрегатов / Г.А. Сиренко (науч. руковод.), Р.В. Гриневиц, Л.М. Кириченко, А.С. Чиркина, Н.Ф. Семенюк и др., 1978. – 24 с.
27. Разработка и исследование свойств антифрикционных материалов на основе фенилона и по полиарилата // Отчет по научно-исследовательской работе по теме № 102 (Гос. регистр. № 76045559) по договору с ЛенНИИхиммаш / Г.А. Сиренко (науч. руковод.), Р.В. Гриневиц, Л.М. Кириченко, А.С.Чиркина, Н.Ф. Семенюк и др., 1979. – 122 с.
  28. ДСТУ 2241-93 Матеріали композитні. Склопластики. Терміни та визначення.
  29. G.A. Sirenko, Antifrikcionnye karboplastiki (Tehnika, Kiev, 1985).
  30. A.K. Pugachev, O.A. Rosljakov, Pererabotka ftoroplastov v izdelija (Himija, Leningrad, 1987).
  31. A.A. Skaskevich, V.A. Struk, O.V. Holodilov, Materialy, tehnologii, instrumenty 5(2), 47 (2000).
  32. Tribohimicheskie tehnologii funkcional'nyh kompozicionnyh materialov / pod red. V.A. Struka, F.G. Lovshenko (GGAU, Grodno, 2007).
  33. Dzh. Mjenson, L. Sperling, Polimernye smesi i kompozity / pod red. Ju.K. Godovskogo (Himija, Moskva, 1979).
  34. Ju.S. Lipatov, Fizicheskaja himija polimerov (Himija, Moskva, 1977).
  35. O.A. Budnik, V.A. Sviderskij, K.V. Berladir, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, Nauchno-teoreticheskij zhurnal «Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova» 5, 10 (2014).
  36. V.M. Buznik, V.M. Fomin, A.P. Alhimov, Metallpolimernye nanokompozity (poluchenie, svojstva, primenenie) (Izd-vo SO RAN, Novosibirsk, 2005).
  37. A.A. Ohlopkova, A.V. Vinogradov, L.S. Pinchuk, Plastiki, napolnennye ul'tradispersnymi neorganicheskimi soedinenijami (IMMS NANB, Gomel', 1999).
  38. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва : Химия, 1991. – 260 с.
  39. Фізико-хімічні аспекти механічної активації політетрафторетиленової композиції при отриманні та рециклінгу / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, В. А. Свідерський, О. А. Будник, П. В. Руденко, А. А. Ільїних // Восточноевропейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 9–15.

**Укладачі:**

**Комашко О.В.** – аспірант кафедри хімії

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор кафедри хімії.

---

---

## ФІЗИКО-ХЕМІЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

---

---

УДК 541. 183

<sup>1</sup>Сіренко Г.О., <sup>1</sup>Мартинюк М.І., <sup>1</sup>Петраш Т.А., <sup>2</sup>Мандзюк І.А.

### Адсорбція компонентів епоксидного компаунда на наповнювачах

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м.Хмельницький, 28016, Україна

Теоретичне обґрунтування властивостей епоксидних смол та експериментальні дослідження адсорбції компонентів епоксидного компаунда на мінеральних наповнювачах: бентоніті, кварцовому піску і слюді. У результаті досліджень було встановлено, що за адсорбційною активністю наповнювачі розміщуються в ряду: бентоніт → кварцовий пісок → слюда. Досліджено також вплив температури на процес адсорбції.

**Ключові слова:** епоксидна смола, компаунд, наповнювач, бентоніт, кварцовий пісок, слюда.  
Adsorption of components of epoxy additive on fillers.

<sup>1</sup>Sirenko H. A., <sup>1</sup>Martyniuk M.I., <sup>1</sup>Petrash T.A., <sup>2</sup>Mandzyuk I.A.

### Adsorption of components of epoxy additive on fillers. methods and results of experiment

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

<sup>2</sup>Khmelnitsky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

Work is the manuscript which has theoretical substantiation of properties of epoxy resins and experimental research of adsorption of components of epoxy additive on mineral fillers: bentonit, quartz sand and mica. As a result of research is turned out that the fillers settle down at the adsorption activity in the next row: bentonit quartz sand mica. The influence of temperature on the process of adsorption is investigated too.

**Key words:** epoxy resin, additive, filler, bentonit, quartz sand.

#### Вступ

В області наповнених полімерів провідною тенденцією є розробка конструкційних матеріалів на основі вих типів армуючих наповнювачів при порівняно постійному наборі зв'язуючих. Іншою, хоч і дещо менш вираженою тенденцією, є перехід до армуючих полімерних наповнювачів, особливо однієї хімічної структури. Відомо, що стан перехідного шару на поверхні наповнювачів, умови його формування, його структури часто відіграють визначальну роль у розвитку деформації всього тіла. Твердіння епоксидних смол і компаундів на їх основі та наступна термоциклічна дія викликають залишкове напруження, яке сприяє або безпосередньо веде до

розтріскування компаунда. Тому, важливим і актуальним є завдання вивчити адсорбцію компонентів заливного компаунда: ЕД-20, ЕБФ, ПЕПА, ТКФ і ТНМ на поверхні наповнювачів: бентоніту, кварцового піску і слюди.

**Метою** роботи було дослідити адсорбцію компонентів епоксидного компаунда на наповнювачах.

Поставленій меті підпорядковані наступні **завдання:**

- Вивчити властивості епоксидних смол;
- Вияснити характеристики отверджувачів, які найефективніше використовуються в наш час, і яким рядом переваг вони володіють;
- Підібрати розчинник для проведення



процесу адсорбції;

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Вперше досліджено адсорбцію складових епоксидних компаундів - епоксидної смоли, пластифікаторів та стверджувана - поліетиленполіаміну при температурах 298 і 343 К. На основі отриманих результатів було показано, що на одних поверхнях є сорбція, а на інших ні.

## **1. Властивості епоксидних смол**

### **1.1. Одержання та властивості епоксидних смол**

Епоксидними сполуками називають широкий клас речовин, які містять у своєму ланцюзі епоксидну групу С - С або гліцидилову СН-СН-СН групу.

Епоксидні сполуки, що містять дві або більше епоксидних груп, після введення в них зшиваючих агентів (отверджувачів, каталізаторів) при певних умовах переходять в неплавкі нерозчинні продукти, які володіють сітчастою трьохмірною структурою. Епоксидні групи можуть знаходитися в аліфатичних циклах або ланцюгах, гліцидні групи - частіше на кінці ланцюга.

Епоксидні смоли можна одержати двома способами :

1. При взаємодії епіхлоргідрину з дво- і багатоатомними гліколями та іншими сполуками.

2. Прямим епоксидуванням ненасичених сполук надкислотами (надоцтовою, надбензолною, мононадфталевою та іншими).

Першим способом у результаті реакції з епіхлоргідрином одержують:

а) діепоксидні смоли на основі дифенілолпропану, які називають діановими - ЕД-5, ЕД-6, ЕД-Л, Е-37, Е-40, Е-5, азотовмісні - ЕА (на основі аніліну); ЕМДА (на основі діамінофенілметану); ЕФФ (на основі фенолфталейну); ЕАФ-400;

б) поліепоксидні смоли на основі епоксиноволаків ЕН-5,

епоксиціануратні (ЕЦ); смоли на основі поліфенолів ЕТФ;

в) аліфатичні діепоксидні смоли: У-181; ДЕГ-1, ДЕГ-19, ТЕГ-17, ДЕГ-Ж, ДЕГ-Ф, ДЕГ-У, МЕГ-1, БЕГ-1.

Прямим епоксидуванням дициклопентадієну надоцтової кислоти одержують диоксид монооксидівінілциклогексену МВЦГ.

Шляхом прямого епоксидування одержують також поліепоксидні олігомери - епоксидний дивінілстирол, епоксидний дивініл та інші.

#### **1.1.1. Немодифіковані епоксидні смоли**

До немодифікованих епоксидних смол [15] відносять ди- або поліепоксидні сполуки одного полімергомологічного ряду.

Немодифіковані епоксидні смоли одержують в основному двома способами: 1) конденсацією в лужному середовищі епіхлоргідрину або дихлоргідрину з сполуками, які містять рухомі атоми гідрогену (феноли, аміни, гліколі, кислоти); 2) прямим епоксидуванням безмежних сполук

органічними надкислотами, алкілгідроперекисями або пероксидом гідрогену.

**Діанові епоксидні смоли** ЕД-8, ЕД-10, ЕД-14, ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22, (ГОСТ 10587-72); УД-24 (ТУ-6-05-241-23-72); Е-40 (МРТУ УХП 295-59), Е-44 (ТУ 33П-61), Е-49 (МРТУ 6-10 606-66) - це розчинні і плавкі реакційноздатні мономерні або олігомерні продукти конденсації епіхлоргідрину і дифенілолпропану в лужному середовищі. Смоли Е-44 і Е-49 одержують сополімеризацією низькомолекулярної смоли Е-40 із дифенілолпропано лом.

Змінюючи співвідношення вихідних компонентів, а також умови реакції, одержують смоли з різною молекулярною масою. Смоли з молекулярною масою 350-600 є леткими речовинами, які володіють порівняно високою реакційною здатністю, що дозволяє стверджувати їх у видатках при помірних температурах або без нагрівання. Полімери на основі низькомолекулярних епоксидних смол поряд із високою термостійкістю володіють значною крихкістю, яка може бути знижена при введенні в композиції спеціальних модифікаторів і отверджувачів. Показники \* властивостей низькомолекулярних смол наведені у табл. 1.1.

Низькомолекулярні епоксиціануратні смоли застосовують в основному для виготовлення клеїв, просочуваних і заливних компаундів. Із збільшенням молекулярної маси збільшується в'язкість незатверділих діанових смол (смоли з молекулярною масою 1000 - тверді речовини) і незначно зменшується їх реакційна здатність.

Епоксиціануратні смоли середньої молекулярної маси затверджуються в основному ангідридами дикарбонових кислот, ароматичними амінами, фенолоформальдегідними смолами та іншими затверджувачами гарячого застигання. Показники властивостей цих смол наведені у табл. 1.2.

В застиглому стані ці смоли мають знижену крихкість. Вони застосовуються для одержання прес-матеріалів, порошків для напильня, лакових покриттів і для модифікації низькомолекулярних епоксидних смол.

**Епоксиноволачні смоли** ЕН-6 (ТУ 6-05-1585-72); УП-6 і УП-643. Це поліфункціональні епоксидні сполуки, що містять більше двох епоксидних груп в молекулі. Вони розчинні, плавкі реакційноздатні продукти конденсації епіхлоргідрину з новолаковими фенолоформальдегідними смолами різної молекулярної маси. Ці смоли повинні відповідати вимогам, які наведені у табл. 1.3.

Епоксиноволачні смоли стверджуються ангідридами ди- і полікарбонових кислот, амінами, фенолоформальдегідними, аміноформальдегідними смолами та іншими отверджувачами. Режим застигання залежить від типу отверджувача. В затверділому стані Епоксиноволачні смоли володіють високими теплостійкістю, хімічною стійкістю, стабільністю

електричних показників при підвищених температурах, але крихкість їх вища, ніж у застиглих дианових смолах.

ТАБЛИЦЯ 1.1

## ПОКАЗНИКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ [1-6]

Показники властивостей	ЕД-24	Е-22	ЕД-20	ЕД-16	ЕД-14	Е-40
Зовнішній вигляд	НИЗЬКО-В'ЯЗКА РІДИНА	ПРОЗОРА РІДИНА	В'ЯЗКА, ПРОЗОРА РІДИНА	ВИСОКО-В'ЯЗКА РІДИНА	ВИСОКО-В'ЯЗКА РІДИНА	ПРОЗОРА РІДИНА
Колір	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого
Молекулярна маса	340-370	<<390	390-430	480-540	540-620	<<600
В'язкість за ВЗ-4 за 293 К, с	-	-	-	-	-	25-60
Умовна в'язкість: за 323 К за кульковим віскозиметром, с	-	-	-	15-55	15-100	-
З отверджувачем за 373 К, через 2 год. не більше, с	-	10	10	20	20	-
Динамічна в'язкість за 298 К, Пуаз	<<80	80-130	130-180	-	-	-
Вміст, % епоксидних груп	>=23	22,1-23,5	19,9-22,0	16,0-18,0	13,9-15,9	-
загального хлору	0,50	1,00	1,00	0,75	0,75	-
легких речовин	0,3	0,5	1,00	0,8	0,8	-
йону хлору	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	-
Час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, не менше	-	6,0	4,0	3,0	2,5	-

Епоксифуранова смола УП-546 (ВТУ-189-6-66) - це продукт конденсації епіхлоргідрину з резорцинофурфуровим новолаком в присутності їдкого натру. Смоли застосовують при виготовленні компаундів, клеїв та прес-матеріалів, зв'язуючи для склопластиків. Епоксидна смола ЕТФ (ТУ П-516-67) - це продукт конденсації епіхлоргідрину з три фенолом в присутності їдкого натру. Смоли ЕТФ використовують для виготовлення термостійких клеїв і склопластиків.

Смола УП-635 (ТУ 6-05-041-347-72) - це продукт конденсації епіхлоргідрину з сумішшю пентаеритриту і резорцину, що дегідролізується

їдким натром. Вона використовується для виготовлення компаундів, клеїв.

*Азотовмісні епоксидні смоли* марок ЕЦ, ЕЦ-Н, ЕЦ-К (МРТУ 6-05-1252-69) - це продукти конденсації епіхлоргідрину з ціануровою кислотою, що дегідрохлоровані їдким натром. Смоли ЕЦ та ЕЦ-Н застосовуються для використання у сполуках з диановими та іншими епоксидними смолами для виготовлення електроізоляційних компаундів, клеїв і зв'язуючи для пластиків, з підвищеною термостійкістю. Смола ЕЦ-К (кристалічний тригліциділізоціанурат) застосовується для виготовлення прескомпозицій, порошкових епоксидних композицій, клеїв та компаундів.

Таблиця 1.2

## Показники властивостей середньомолекулярних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД- 10	ЕД-8	Е -44	Е- 49
Зовнішній вигляд	Твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	Твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	Твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	Твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору
Молекулярна маса	660-860	860-1100	1600	2500
Умовна в'язкість смоли з отверджувачем за кульковим віскозиметром за 373 К через 2 год., не більше	50	60	-	-
Вміст (%):				
• епоксидних груп	10,0-13,0	8,0-10,0	6,0-8,5	2,0-4,5
• загального хлору, не більше	0,6	0,6	0,2	0,2
• летких речовин, не більше	0,8	0,8	-	-
• йону хлору, не більше	0,007	0,007	0,02	0,02
Температура м'якшення за методом "Кільце і кулька", К	-	318-338	355-361	368-378
Час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, год., не менше	2,0	2,0	-	-

Таблиця 1.3

## Показники властивостей епоксиноволакових смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД - 6	УП - 642	УП - 643
Зовнішній вигляд	Твердий продукт від жовтого до коричневого кольору	В'язка рідина, безколірна або світло-жовтого кольору	Напівтвердий продукт від світло-жовтого і до коричневого кольору
Динамічна в'язкість за 325 К, не більше	-	40	900
Вміст (%):			
• епоксидних груп, не менше	18	23	22
• загального хлору, не більше	2,5	1,0	1,0
• летких речовин, не більше	0,7	2,0	2,0
• йону хлору, не більше	0,1	0,005	0,005
Температура м'якшення за методом «Кільце і кулька» К, не більше	313	-	-

Смола ЕА (МРТУ 6-05-1190-60) - диепоксидна смола - продукт конденсації епіхлоргідрину і аніліну в лужному середовищі. Смоли використовують в якості компоненту зв'язуючого для склопластиків, компаундів, клеїв, та як активний розчинник високолетких епоксидних смол.

Смола УП-622 (ВТУ-6-410-70) - продукт, одержаний внаслідок конденсації

біс(хлоргідрин)аніліну з формальдегідом в присутності соляної кислоти з наступним дегідрохлоруванням їдким натром.

Смола УП-633

- продукт конденсації епіхлоргідрину з Л-нафтиламіном. Показники властивостей незатверділих азотовмісних епоксидних смол наведені в табл. 1.4.

**Аліфатичні епоксидні смоли** ДЕГ-1, ТЕГ-1, МEG-2, БЕТ-1 (МРТУ 6- 05-1223-69); ТЕГ-17 (МРТУ 6-05-907-63), ДЕГ-19 (МРТУ 6-05-908-63) одержують конденсацією епіхлоргідрину з багатоатомними спиртами двома шляхами: одностадійним у присутності луку та двохстадійним у присутності трьохфтористого бору чи інших кислотних каталізаторів із поступовим дегідрохлоруванням їдкою натру. Структура АЕС, що синтезуються одностадійним способом, аналогічна структурі діанових епоксидних олігомерів. АЕС, одержані у дві стадії, відрізняються порівняно малою в'язкістю, підвищеним вмістом епоксидних груп та хлору.

АЕС володіють високою реакційною здатністю, особливо при утворенні амінними отверджувачами. Цю властивість необхідно враховувати при їх переробці. Аліфатичні епоксидні смоли легко суміщаються практично з усіма епоксидними смолами. Завдяки їх низькій в'язкості застосовують як активний розчинник епоксидних смол. Крім того, АЕС надають

епоксидним композиціям у отвердженому стані підвищену еластичність, тому їх можна розглядати і як флексибілізатори.

Аліфатичні смоли містять до 9% гідроксильних груп, тому введення великої кількості їх у вигляді епоксидних композицій приводить до зниження водостійкості епоксидних полімерів. Максимальна кількість введених при отвердінні амінами не повинна перевищувати 25% маси від маси основної смоли. З метою підвищення водостійкості проводять етерифікацію АЕС метиловими ефірами жирних кислот (ДЕГ-Ж) і ізоціанами (ДНГ-У).

Більшого значення приділяють виробництву епоксидних матеріалів з пониженою горючістю. Розроблені і випускаються **галогеновмісні епоксидні смоли**. За структурою вони не відрізняються від смол, які розглядаються вище, але містять у ланцюзі атоми галогенів. Останні забезпечують знижену горючість отверджених композицій.

**Таблиця 1.4**  
**Показники властивостей азотовмісних епоксидних смол [1-6]**

Показники властивостей	ЕА	УП-610	УП - 622	УП-633
Зовнішній вигляд	Рідина від світло-жовтого до темно-червоного кольору	В'язка рідина темно-вишневого кольору	В'язка рідина коричневого кольору	В'язка рідина коричневого кольору
Динамічна в'язкість за 313 К, сПз	100-820	300-000	400-700	200-500
Кінематична в'язкість за 325 К, сСт, не більше	500	-	-	-
Вміст, %				
• епоксидних груп, не менше	30	33	26	24
• загального хлору, не більше	2,50	2	2	1,5
• летких речовин, не більше	1,5	1,5	1,5	1,0
• йону хлору, не більше	0,05	0,06	0,06	0,02
Гарантійний строк зберігання (в герметичній тарі у складовому приміщенні), місяці	10	3	6	-

Смола УП (6-05-041-346-72) - це продукт конденсації епіхлоргідрину з тетрабромдифенілпропаном у присутності луку. Застосовується як компонент клеїв, компаундів і зв'язуючих для склопластиків з метою зниження горючості отвердженого матеріалу.

Смола УП-614 (ТУ П-226-70) - продукт конденсації епіхлоргідрину з дифенілпропаном у присутності трьохфтористого бору, дегідрохлорованим їдким натром. Застосовується

як смола для заливки, герметизації ізоляційних і захисних покриттів.

Смола ЕХД (ТУ 6-05-041-321-71) епіхлоргідрину і хлоровмісного ароматичного поліаміну, дегідрохлорованим їдким натром.

Смолу застосовують для виготовлення заливних компаундів, герметиків, клеїв, зв'язуючих для склопластиків.

Смола Е-181 (ТУ П-206-68) - це продукт дегідрохлоруванням хлоровмісних полімерів, які

одержуються взаємодією епіхлоргідрину з водою у присутності каталізатора - активованої глини "кіл". Смола застосовують в основному як активний розчинник високов'язких смол. В свою чергу ці смоли використовуються в заливних композиціях, клеях і зв'язуючих для склопластиків.

Складні дигліцидилові ефіри одержують взаємодією епіхлоргідрину з дикарбоновими кислотами. Найбільш практичне значення мають

Динамічна в'язкість при 298К, не більше	13
Вміст, %	
епоксидних груп, не менше	23,5
загального хлору, не більше	2,1
йону хлору, не більше	0,005
летких речовин, не більше	1,0

За механічними властивостями смола УП-60 не поступається диановим, але за стійкістю до атмосферних взаємодій, за дуго- і трекінгостійкістю, а також стійкістю до струмовиткання має значні переваги.

Особливістю будови **циклоаліфатичних епоксидних смол** є те, що оксисен в них зв'язаний з атомами гідрогену ациклічного радикалу. Цим обумовлені специфічні властивості циклоаліфатичних смол.

У відмінності від смол, що одержують внаслідок застигання епіхлоргідрину, циклоаліфатичні епоксидні смоли не стверджуються поліамінами, оскільки швидкість такої реакції дуже мала. Реакція з ангідридами полікарбонових кислот, навпаки, проходить із значно більшою швидкістю, особливо у присутності поліолів. Крім того, молекули циклоаліфатичних епоксидних смол більш компактно упаковані, а при ствердженні утворюють трьохмірні структури з великим числом поперечних зв'язків, що в свою чергу з'єднують безпосередньо цикли. Останні зумовлюють підвищення деформаційної теплостійкості полімеру. Завдяки відсутності ароматичних ядер отверджені циклоаліфатичні епоксидні смоли володіють високою дуго-, трекінгостійкістю і стійкістю до ультрафіолетових променів.

Смола УП-612 (ВТУ 6-260-68) - диоксид циклічного ацеталу, який одержаний конденсацією тетрагідробензальдегіду з 1,1-біс(гідроксиметил)циклогексаном-3.

полікарбонових кислот, комплексами трьохфтористого бору з амінами, фенолоформальдегідними смолами. Смола застосовується як основа зв'язуючих для виготовлення термостійких армірованих пластиків, просочуваних і заливних компаундів та клеїв.

смоли на основі гідроароматичних дикарбонових кислот. У порівнянні з іншими епоксидними смолами, вони володіють меншою токсичністю, ретельно очищені від епіхлоргідрину, оскільки сполучення цього класу не викликають подразнення на шкіру чи слизової оболонки очей.

Смола УП-640 (ТУ 6-05-241-24-72) - складний дигліцидиловий ефір метилтетрагідрофталевої кислоти.

Смола УП-632 (ВТУ 6-307-69) - це диоксид циклічного складного естеру, який одержують із тетрагідробензальдегіду у присутності ізопропілату алюмінію за реакцією Тищенко. Стверджується тими ж компонентами, що і смола УП-612. Застосовується для виготовлення просочуваних і заливних компаундів, і як активний розчинник високов'язких епоксидних смол.

**Поліепоксидними смолами** називають сполуки, які містять у ланцюзі більше двох епоксидних груп. Їх одержують при взаємодії епіхлоргідрину з три- і поліфункціональними сполуками (новолачними смолами, ціанурової кислоти, поліфункціональними багатоатомними фенолами та ін.), а також прямим епоксидуванням ненасичених сполук, що містять у ланцюзі два подвійні зв'язки.

Синтезовані циклоаліфатичні поліепоксидні смоли типу ЕН-6, ЕЦ, циклічні (ЕЦЦ) і інші.

Поліепоксидні смоли утворюються отвердженішими продуктами із збільшеною густиною "зшивки". Характеризуються високою теплостійкістю, та стабільністю діелектричних властивостей при підвищених температурах, але крихкість їх вища, ніж у отверджених дианових смолах.

Неотверджені поліепоксидні смоли тверді продукти з температурою пом'якшення 50 °С. Їх стверджують ангідридами полікарбонових кислот, ароматичних амінами, фенолоформальдегідними смолами та ін.

Деформативність теплостійким поліепоксидних смол складає 200 - 300 °С. Для зниження крихкості і в'язкість полі епоксидних смол їх суміщають з диановими епоксидними смолами (ЕД-5, ЕД-Л), з смолою ЕА.

Поліепоксидні застосовують як зв'язуючі для конструкційних теплостійких експоластиків, для виготовлення теплостійких клеїв і електроізоляційних матеріалів.

Смола поліепоксидна 5Н (ВТУ № П-206-60) - продукт взаємодії еріхлоридрину з фенолоформальдегідними конденсаційним розчином. Це

Температура плавлення, °С 56-70

Вміст епоксидних груп, % 18-22

Смола ЕН-6 застосовується головним чином як зв'язуюча при виготовленні теплостійких склопластиків і як складова частина теплостійкої цоколевочної мастики, теплостійких клеїв і компаундів. Для покращення технологічних властивостей і зниження крихкості отверджених

Температура плавлення (по Кремер - Сарнову), °С 32-45

Температура пом'якшення за методом "коло і круг", °С 40-65

Вміст, %

епоксидних груп, не менше 19,5

загального хлору, не більше 1,0

йону хлору, не більше 0.018

легких речовин, не більше 1.0

Гарантійний термін зберігання, місяці 12

Термохімічні властивості смоли ЕТФ незначно змінюються при зміні температури. Смола ЕТФ застосовується при виготовленні термостійких клеїв і склопластиків.

Диоксид дициклопентадієну ДДЦПД (ТУ П-462-66) - продукт епоксидуванням водню надощовою кислотою. Стверджується ангідридом полікарбонівих кислот у присутності невеликої кількості багатоатомних спиртів. Оптимальні властивості досягаються при затвердінні малеїновим ангідридом при 190-210 °С. ДДЦПД з малеїновим ангідридом утворює рідкі

суміш низькомолекулярної полі епоксидної смоли і фенілгліцидилового ефіру.

Смола поліепоксидна ЕН-6 (ТУ № П-202-68) - продукт взаємодії новолачної смоли з епіхлоргідрином.

злитків смолу ЕН-6 змішують зі смолою ЕД або ЕД-Л (компаунд К-106).

Епоксидна смола ЕТФ (ТУ № П-516-67) - це продукт взаємодії трифенолу з епіхлоргідрином.

витривалі суміші, які зберігають технологічні властивості при н. у. протягом 1 0 - 1 2 діб. Після отвердіння утворюються полімери з деформаційною теплостійкістю до 300 °С, їх недоліком є підвищена крихкість. ДДЦПД застосовується як компонент теплостійких зв'язуючих для армірованих пластиків та клеїв. Властивості циклоаліфатичних епоксидних смол, отверджених МТГФА (метилтетрагідрофталевим ангідридом), можуть бути ілюстровані наступними даними:

	УП-612	УП-632
Руйнуюча напруга, МПа		
при розтягу	22-35	28-39
при стиску	159-165	158,4-160
при статичному вигині	64-90	88,3-98,3
Питома ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	6-10	4,7-8,0
Теплостійкість за Мартенсом, °С	180-200	190-200
Діелектрична проникність	3,21	3,35

### 1.1.2. Модифіковані епоксидні смоли

Для одержання матеріалів поряд з немодифікованими смолами застосовують модифіковані епоксидні смоли. Є два типи модифікованих смол. До першого відносяться смоли, що одержують шляхом хімічної взаємодії немодифікованих епоксидних смол з реакційноздатними модифікаторами. До другого типу - епоксидні смоли, які одержані змішуванням різноманітних епоксидних смол між собою, а

також розчинниками, пластифікаторами, наповнювачами та іншими модифікаторами [15].

**Епоксидні смоли, одержані модифікованим змішуванням**

Епоксидні смоли, які одержані модифікованим змішуванням: смоли К- 115, К- 168, К-293 ( МРТУ 6-05-125-59) і К-176 (ТУ 6-05-041-358-72).

Одержують модифікацією епоксидних смол ЕД-20 і ЕД-16 пластифікаторами-

розчинниками - олігоефіром МФГ-9, дибутилфталатом і диоктилфталатом. Застосовуються для одержання компаундів,

клеїв, зв'язуючих переважно із застосуванням отверджувачів. Показники властивостей смоли наведені у таблиці 1.5.

Таблиця 1.5

**Властивості модифікованих смол**

Показники	К- 115	К- 168	К- 201	К-293
Зовнішній вигляд	Прозора рідина від світло-жовтого до коричневого кольору			
В'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) при 20±2°C, не більше	800	-	500	-
Вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0
Кислотне число, не більше	-	2,0	3,0	2,0
Час желатинізації з поліетиленполіамінами при 20°C, хв., не менше	120	20	120	30

Смоли К-153 і К-153С (ТУ 6-05-1584-72) одержують модифікацією епоксидних смол ЕД-20 тіоколом і олігоефіром МФГ-9, застосовуються для одержання компаундів, клеїв, зв'язуючих для

склопластиків і антикорозійних покриттів. Смоли повинні відповідати таким вимогам:

Показники	К- 153	К- 153С
В'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) при 20°C, хв	8-30	6-20
Вміст епоксидних груп, %	14-18	15-19
Час желатинізації при 21±3°C, хв., не менше	60	60

**Епоксидні смоли, одержані хімічною модифікацією**

Смола Т-10 (ТУ П-533-67) - продукт

Умовна в'язкість за ВЗ-4 при 90 °С, с Вміст, % епоксидних груп

сухого залишку, не менше

Розчинність в ацетоні

модифікації епоксидіанової смоли поліорганосилоксаном. Неотверділа смола має наступні показники:

80-200

11,5-14,5

97

повна

Смола Т-11 застосовується для виготовлення термостійких клеїв, які використовують для склеювання металічних і неметалічних матеріалів, а також для за гладження зазорів на деталях у виробках з температурою експлуатації від -60 до +220 °С.

Смоли УП-536 і УП-599 (ТУ 11-211-69), УП-5А99 (ТУ 5-308-69) і УП- 5А99Д (ТУ 6-449-71) - рідкі продукти хімічної модифікації епоксидних смол ЕД-20 і ДЕГ-1 реакційноздатними олігоефірами. Понижують екзотермічний ефект отвердіння. Застосовуються як флексибілізатори при одержанні міцних, гнучких, морозостійких і

еластичних епоксидних полімерів для компаундів, клеїв, зв'язуючих із застосуванням отверджувачів. Показники властивостей неотверджених смол наведені нижче:

Показники властивостей модифікованих смол [1-6]

Показники властивостей	К-15	К-168	К-201	К-293
Зовнішній вигляд	Прозора рідина від світло-жовтого до коричневого кольору			
В'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, не більше	800	-	500	-
Вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0
Кислотне число, не більше	-	2,0	-	2,0
Час желатинізації з поліетилен-поліамінами за 293 К, хв, не менше	120	20	120	30

### 1.2. Отверджувачі епоксидних смол

Ствердження епоксидних смол (перехід в неплавкий нерозчинний стан) - це процес утворення полімеру, в якому беруть участь епоксидні і гідроксильні групи смол, а також отверджувач.

Отверджувачі умовно поділяють на стверджувачі "зшиваючої" дії і каталізатори процесу отвердження. Отверджувачі "зшиваючої" дії - це ди- або поліфункціональні сполуки, здатні вступати в реакцію міграційної співполімеризації або поліпрієднання до епоксидних чи гідроксильних груп епоксидної смоли. Каталізатори отвердження - це сполуки, що здатні у визначених умовах прискорювати реакцію міграційної співполімеризації епоксидних і гідроксильних груп епоксидної смоли.

Отверджувачі бувають холодного і гарячого отвердження, що викликають тривимірну

Характеристики амініх отверджувачів, що використовуються в наш час, представлені в таблиці 1.6.

Зазвичай аміни вводять у кількості 8-16 масових часток на 100 масових часток смоли - у залежності від виду взятого аміну і молекулярної маси смоли. Перед ствердженням епоксидну смолу вакуумують для видалення бульбашок повітря при 25-30°C, а потім ретельно перемішують з отверджувачем.

В останній час як аміній отверджувач почали застосовувати низькомолекулярні поліаміди, які володіють рядом переваг у порівнянні з іншими амінами: вони суміщаються з епоксидними смолами у широких межах, збільшуючи життєздатність композицій, нетоксичні, екзотермічний ефект при отвердженні низькомолекулярними поліамідами невеликий. Крім того, при використанні отверджувачів цього виду можливе одержання зливок від твердих і жорстких до м'яких гумоподібних без введення пластифікаторів (при різних кількостях введеного отверджувача). Одержані зливки мають низький вміст домішок, добре відпрацьовуються різанням [7].

полімеризацію епоксидних смол без нагрівання і при нагріванні відповідно.

### Отвердження амінами

У залежності від технологічних властивостей епоксидних смол і вимог, які висуваються до властивостей епоксидних полімерів, кількість стверджувача може коливатися у досить широких межах. Наприклад, для аліфатичних поліамінів вона складає 90-130%, для поліаміноолігоамідів - до 150%, для ароматичних амінів - від 80 до 120%, для ангідридів ди- і полікарбонів кислот - 60-100% від стехіометричного.

У випадку використання поліетиленполіамінів (ПЕПА) розрахунок проводять за диетилентриаміном (ДЕТА), який містить 5 атомів гідрогену у амініх групах. В цьому випадку  $M/p = 103/5 = 20,6$ .

Розроблені такі марки низькомолекулярних поліамідів: Л-18, Л-19, Л-20 (МРТУ 6-05-1123-68); С-18, С-19, С-20 (ТУ П-372-64); Т-19 (ТУ П-521-67); ЛТ-13 (ТУ П-452-65).

Низькомолекулярні поліаміди - це продукти конденсації різних фракцій ПЕПА з димеризованими метиловими ефірами жирних кислот лляної (Л), соєвої (С), таллової (Т) олії і полімеризованих ефірів лляної олії та етиленгліколю (ЛТ).

### Отвердження ангітридами ди- і полікарбонів кислот

При взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами двохосновних карбонів кислот не проходить виділення води і утворення побічних продуктів. Процес протікає при температурі більше 100°C значно повільніше, ніж при введенні амінів. Найбільш широке промислове застосування знайшли такі кислотні отверджувачі: малеїновий, фталевий, метилтетрагідрофталевий, тетрагідрофталевий, хлорендіковий, ендіковий ангідрид та його суміші. Ендіковий ангідрид підвищує стабільність термозаливних компаундів, хлорендіковий надає негорючості отвердженим смолам.



Перед застосуванням смоли підігрівають до температури, на 10-15°C вищу за температуру плавлення стверджувана, і в розігріту масу вводять розраховане число ангїдриду та стверджувана. У деяких випадках вводять наповнювачі і масу ретельно перемішують. Для усунення бульбашок

повітря рекомендується вакууму вати масу при 20 мм рт. ст. протягом 15-30 хв. Після цього масу зливають у підігріту форму, попередньо змащену роздільним складом. Режими ствердження малеїновим, метилтетрагїдроталевим, тетрагїдроталевим ангїдридам наведені нижче:

МА  
При 80-100° С-2 год  
>> 120 - 2 год  
>>140-150°С-10-14 год

МТГФА  
при 80° С-2 год  
>> 120°С - 2 год  
>> 140-150°С-15год

ТГФА  
при 80°С- 2 год  
>>130°С-2год  
>>160°С-6год

Таблиця 1.6.

## Показники властивостей амініх отверджувачів

Отверджувач	Молекулярна маса	Температура топлення, К	Температура кипіння, К	Загальний вміст азоту (у перерахунку на суху речовину)	Кількість отверджувача (у масових частках) на 100 масових часток смоли	Кількість отверджувача (м.ч.) за температури (К) і час суміщення у (год.)
Діетилентриамін (ДЕТА)	103	рідина	480	1С – 27,2 2С – 12,8	20-40	8-12 м.ч. 298 К – 5 діб 353 К – 8-10 год. 373 К – 4-6 год.
Поліетиленполіамін (ПЕПА)	-	рідина	-	36	20-30	10-14 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 8-10 год. >373 К – 4-6 год.
Гексаметилендіамін (ГМДА)	-	315	473	24	40-60	10-15 м.ч. 333 К – 10 год. >353 К – 8 год. >373 К – 6 год. >393 К – 3 год.
Складні аміни на основі кубових осадів (ГМДА) (вміст ГМДА - 5-8%)	-	рідина	-	-	20-40	15-20 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 10-12 год. >373 К – 4-6 год. >393 К – 3 год.
m-фенїлдіамін (МФДА)	108	336	560	-	60-90	10-14 м.ч. >353 К – 8 год. >393 К – 2 год.

Для підвищення теплостійкості рекомендується додаткова термообробка при 180°C протягом двох годин. При ствердженні у товстому шарі температуру піднімають поступово. Життєздатність заливної маси без прискорювача складає: для МА при 80°C - 6-12 год; для МТГФА Ці продукти - розчини ГМДА (40АГ) і м-фенїлдіаміну (40АФ) у продукті А-40.

при 80°C - 6-18 год; для ТГФА при 110°C - 6 год. У наш час почали застосовувати наступні отверджувачі: продукт 40-АГ (ТУ П-435-65) і 40-АФ. Їх застосовують для ствердження епоксидних смол при кімнатній температурі і при 100°C.

При виготовленні виробів радіотехнологічної промисловості як отверджувачі використовують кислі ефіри адипінової (отверджувач АГ) і себацінової кислот (отверджувач СГ) і деяких інших.

Продукт Т-4 (ТУ П-532-67) - продукт взаємодії гексаметилендіаміну з епоксидною смолою ТЕГ-1. Застосовується як отверджувач холодного і гарячого ствердження епоксидних смол і компаундів на їх основі. Цей продукт повинен відповідати таким вимогам:

амінне число, мг НСІ/г - 300-700;

в'язкість при 30°C, спз - 7000-15000;

гарантійний термін зберігання у вакуумній упаковці - 1 місяць.

Адукт ПЕА-3 (ТУ П-404-65) - продукт взаємодії гексаметилендіаміну і м-фенілдіаміну з аліфатичною епоксидною смолою. Застосування ПЕА-3 значно знижує екзотермічний ефект ствердження. До адукту ПЕА-3 висуваються такі вимоги:

зовнішній вигляд - в'язка рідина від темно-коричневого до червоного;

амінне число, мг НСІ/г - 195-255;

в'язкість при 30°C, спз - 2000-3500;

гарантійний термін зберігання - 3 місяці.

Триетаноламінотитанат ТЕАТ-1 (МРТУ 6-09-74-62) - продукт переестерифікації тетрабутиратитану триетаноламіном. Повинен відповідати наступним вимогам:

вміст титану (у перерахунку на двоокис титану), % - 20-30;

вміст бутоксильних груп, %, не менше - 8-10; умовна в'язкість, сек. - 50-60.

ТЕАТ-1 застосовують при виготовленні клеєвих сполук і як отверджувач для звязуючих при одержанні склопластиків.

Продукт №254 (ТУ П-176-60) - рідкий отверджувач, який одночасно служить як і пластифікатор. Композиції, що містять цей отверджувач, зберігають життєздатність протягом 24 год при кімнатній температурі. Повинен задовольняти наступні вимоги: вміст двоокису титану, % - 13-16; в'язкість за віскозиметром Хеплера, спз - 60-110.

Отверджувач УП-575(ВТУ 181-5-66)- продукт конденсації гексаметилендіаміну з циклогексанолом. Це рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення у межах 1,49-1,51. Застосовують при виготовленні компаундів, які стверджуються при температурі, вищій за 20°C. Цей отверджувач збільшує життєздатність композицій.

Отверджувач УП-583(ВТУ 182-5-66)- продукт конденсації гексаметилендіаміну з фенолом і формальдегідом. Рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення 0,56-1,57.

Застосовують для збільшення життєздатності композицій.

Отверджувач ММФ - адукт поліефіракрилату МГФ-9 з м-фенілдіаміном. Вводиться в кількості 35-50 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли ЕД-5, ствердження проводять при 60-120°C. Одержані композиції відрізняються великою життєздатністю і низьким екзотермічним ефектом. Отверджувач ММФ застосовують для ствердження заливних композицій при виготовленні великогабаритних виробів, що працюють при 60-120°C.

Отверджувач АФ-2 - продукт на основі фенолу, етилендіаміну і формаліну. Це в'язка рідина червоно-коричневого кольору, нерозчинна у воді. При 20°C ствердження у його присутності проходить за 15-20 хв., може застосовуватись при умові підвищеної вологості.

Отверджувач 1-5М - продукт конденсації метилових ефірів жирних кислот з ПЕПА. На 100 мас. ч. смоли ЕД-5 вводять 65-70 мас. ч. отверджувача 1-5М.

Отверджувач УП-581 - евтектична суміш Едикового ангідриду (93 мас. ч.) і адукту малеїнового ангідриду з антраценом (7 мас. ч.). Режим ствердження: 5 год при 80°C, 6 год при 140°C, і 6 год при 180°C [15].

#### Каталізатори отвердження

Каталітична дія каталізатора ствердження визначається його оптимальною концентрацією і температурою активації. Оптимальну концентрацію каталізатора підбирають експериментально, зазвичай вона складає 2-10 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли. Каталізатори ствердження використовують і як прискорювачі процесу ствердження епоксидних смол ангідридами, амінами та іншими "зшиваючими" отверджувачами. У такому випадку їх вводять у кількості 0,05-1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли.

#### Кислотні каталізатори отвердження

Показники властивостей кислотних каталізаторів отвердження епоксидних смол - комплексів трьохфтористош бром з аніліном [УП-605/1 (ТУ 15П-419-68)], з бензиламіном [УП-605/3 (ТУ 6-09-6099-69)], з п-толуїдином [УП-605/5 (ТУ 6-09-6100-69)], з моноетиламіном [УП-606 (ТУ 15П-389-67)] наведені в таблиці 1.7.

#### Основні каталізатори отвердження

У групу основних каталізаторів отвердження включені основи Менніха і їх солі - 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол [УП-606/2 (ТУ 6-09-6101 -69)] і дослідні продукти - 2,4,6-трис(диметиламінометил)резорцин (УП-0628), а також солі 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенолу (УП-0613)

Показники властивостей цих отверджувачів наведені в таблиці 1.8.

Таблиця 1.7

## Властивості кислотних каталізаторів отвердження

Показники	УП-605/1	УП-605/3	УП-605/5	УП-606
Зовнішній вигляд	Білий порошок	Білий порошок	Жовтуватий порошок	Жовтуватий порошок
Температура плавлення, °С	240	137-139	240	86-93
Вміст азоту, %	8,55±0,2	7,75±0,3	7,75±0,3	12,2±0,3
Питомий екзотермічний ефект, ккал/кг	1362	1362	1362	1390
Температура активації	32-35	100	63-66	138-142
Час желатинізації, год: при 25±2°С при 100±0,5°С	9,2 0,01	> 1 000 18,1	>24 0,05	> 1 000 >20
Термін зберігання, місяці	6	6	6	6
Руйнуюча напруга, кгс/см <sup>2</sup> :				
при розтягуванні	678±48	608±43	661±51	680±36
при стисканні	1330±18	1050±28	1124±20	1184±22
при статичному згинанні	810±45	972±38	900±34	1025±44
Відносне видовження при розриві, %	1,8±0,4	2,0±0,3	2,0±0,3	1,4±0,6
Ударна в'язкість, кгс/см <sup>2</sup>	18±3,8	21±6,8	20±4,1	16±6,9
Водопоглин., %	0,058	0,058	0,74	0,032

**2. Матеріали та методи дослідження****2.1. Вибір розчинника для проведення процесу адсорбції. Визначення теплоти змочування поверхні адсорбенту розчинником.**

Адсорбція на межі тверде тіло - розчин ускладнюється наявністю третього компоненту - середовища (розчинника), молекули якого також можуть адсорбуватися на поверхні адсорбенту. Чим гірше адсорбується середовище, тим краще відбуватиметься адсорбція розчиненої речовини на поверхні твердого тіла. Критерієм придатності розчинника в якості середовища для адсорбції є теплота змочування цим розчинником адсорбенту.

Визначення теплоти змочування поверхні адсорбенту розчинником проводили в калориметрі з ізотермічною оболонкою, який складається із склянки, патрубку, термометра Бекмана та кришки. В склянку заливали 100 мл досліджуваного розчинника і залишали до встановлення теплової

рівноваги калориметричної системи на 2 год. Потім протягом 5 хв. з інтервалом в 1 хв. знімали покази термометра Бекмана. Після чого в систему через патрубків вводили адсорбент кількістю 0,7 г. Знімали покази термометра через 30 с. При введенні адсорбенту спостерігається різкий стрибок підвищення температури. Після закінчення реакції знімали температурний хід протягом 5 хв. з інтервалом в 1 хв. Інтегральна теплота змочування визначається за формулою:

$$Q = [(m_p + m)c + K_{пр}] \Delta t / m \quad (2.1)$$

де Q - інтегральна теплота змочування, кал/г;

$m_p$  - наважка розчинника, г;

$m$  - наважка адсорбенту, г;

$K_{пр}$  - стала приладу, кал/град;

$\Delta t$  - стрибок температури, град (°С).

Внаслідок різниці температур між калориметром і оточуючим його середовищем, виділення тепла при терті мішалки відбувається або нагрівання, або охолодження калориметра. Все це викликає похибку вимірюваних змін  $\Delta T$ . Щоб визначити істинне значення  $\Delta T$  вводять (аналітично чи графічно) поправку на теплообмін. За другою методикою калориметричний дослід ділять на три періоди: попередній - не менше 5 хв.; головний період - увесь час протікання досліджуваного процесу; кінцевий - не менше 5 хв.

Відповідно дослід починають після того, як встановиться рівномірний хід температури. Закінчення попереднього (початок головного) періоду відмічають при проведенні дослідів. В цей момент проводять змішування досліджуваних речовин і починається різка зміна температури. Тривалість головного періоду визначають за графіком температура - час, приймаючи за кінець головного періоду ту точку, яка першою лягає на пряму, що проходить через всі точки кінцевого періоду. Екстраполюють прямі до середини діаграми. Час головного періоду ділять навпіл і із

одержаної точки проводять перпендикуляр до перетину з обома екстраполярними прямими. Відрізок перпендикуляру між цими прямими, виражений в градусах, дає шукане значення істинної зміни температури  $\Delta T$ .

Сталу приладу  $K_{пр}$  визначали наступним чином. В склянку заливали 100 мл дистилляту і залишали на 2 год. Потім вводили наважку калій хлориду (2г). Через 30 с записували покази термометра Бекмана в попередньому і кінцевому періодах і через 15 с в головному періоді.

$K_{пр}$  визначаємо із рівняння 2.2:

$$Q = [(I + g)c + K_{пр}] \Delta t \cdot M/m \quad (2.2)$$

де  $Q$  - молярна інтегральна теплота розчинення, кал/моль;

$I$  - наважка розчинника, г;

$g$  - наважка досліджуваної речовини, г;

$c$  - теплоємність розчину, кал/г·град;

$\Delta t$  - дійсне значення температури;

$M$  - молекулярна маса.

Таблиця 1.8

## Властивості основних каталізаторів ствердження

Показники	УП-606/2	УП-0613	УП-0627	УП-0628	УП-0632
Зовнішній вигляд	В'язка темна рідина	В'язка темна рідина	В'язка рідина	В'язка рідина	Тверда смолоподібна маса
Густина при 25 °С, г/см <sup>3</sup>	1,15	1,20	1,15		
Температура плавлення, °С				40-45	62-65
Вміст азоту, %	15,4	4,07	13,0	12,3	5,5
Питомий екзотермічний ефект, ккал/кг	1324	1420	1360	1360	
Час желатинізації, хв.	380	>6000			
Термін зберігання каталізатора, місяці	6	6	6	6	6
Руйнуюча напруга, кгс/см <sup>2</sup> : при розтягуванні при стисканні при статичному згині	620±52 1117±39 1220±46	640±35 1012±27 1074±72	1000±46	-	-
Відносне видовження при розриві, %	1,4±0,7	3,5±1,2			
Ударна в'язкість, кгс/см <sup>2</sup>	15,0±4,2	14,0±6,1	-	-	-
Водопоглинання,	0,082	0,106	0,38	0,07	4

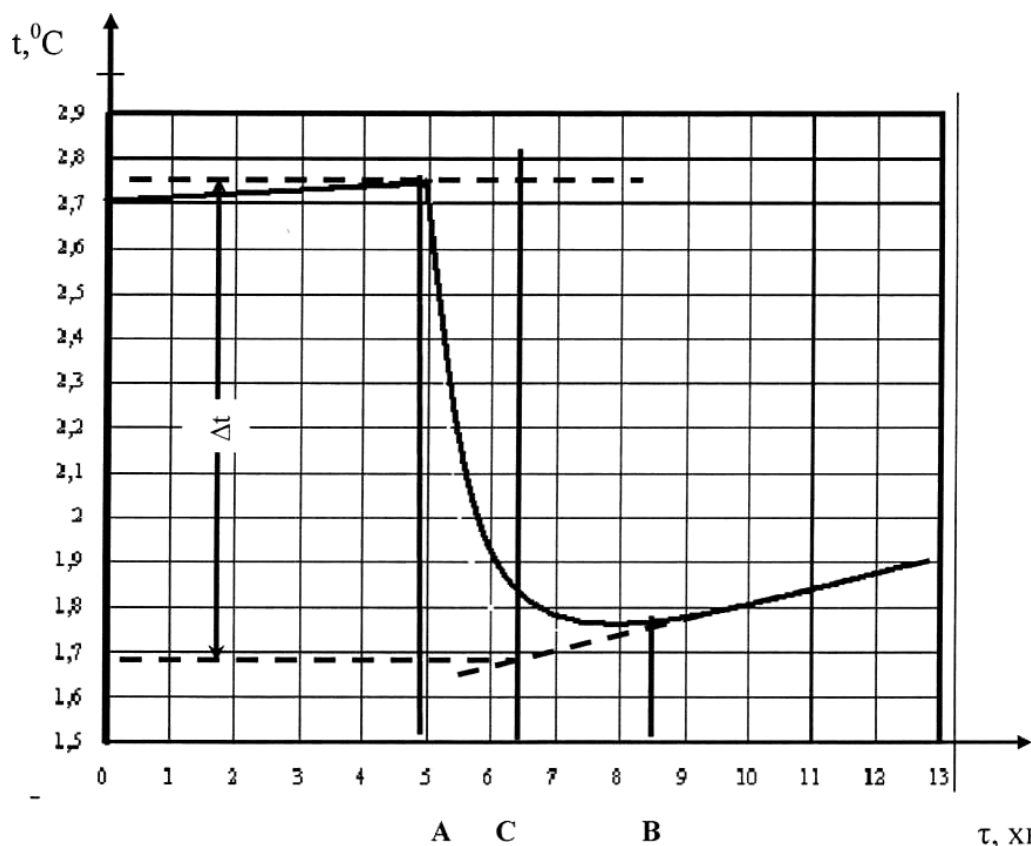


Рис. 2.1. Температурна залежність розчинення КСl: А - початок головного періоду; В - кінець головного періоду; С – половина головного періоду;  $t$  - значення температури.

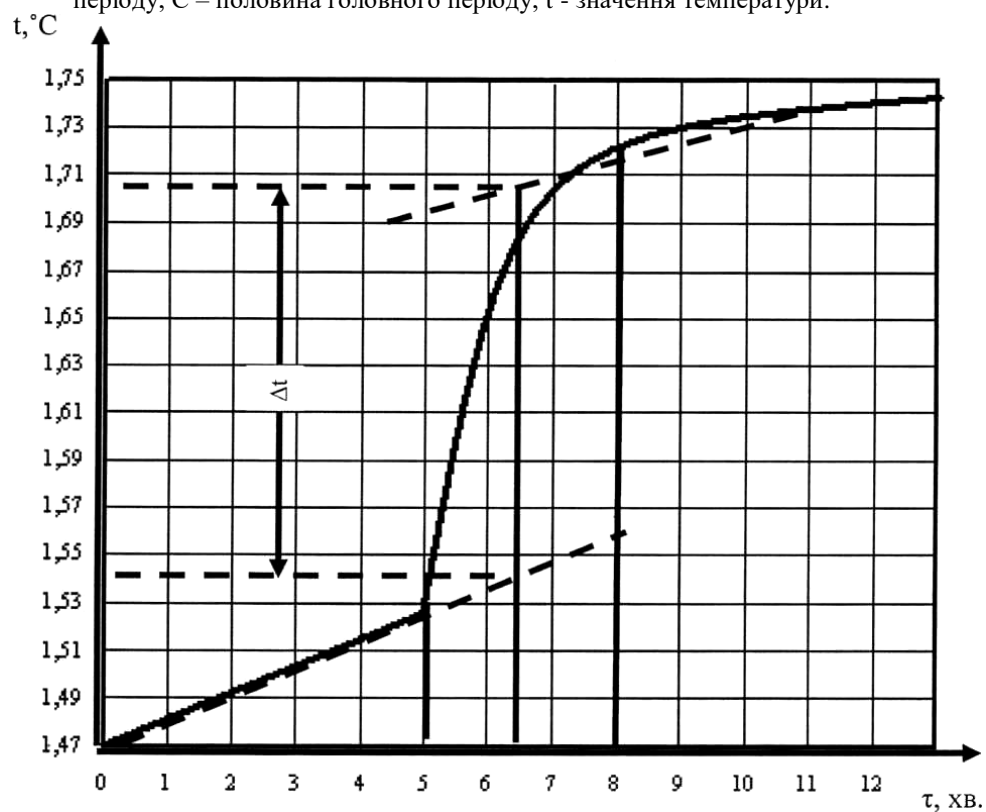


Рис. 2.2. Температурна залежність теплоти змочування системи бентоніт- толуол: А - початок головного періоду; В - кінець головного періоду; С - половина головного періоду;  $t$  - значення температури

## 2.2. Методика проведення процесу адсорбції

Наважку наповнювача кількістю 1 г вносили в скляну ампулу. В кожену ампулу заливали по 10 мл розчину досліджуваної речовини в бутиловому спирті з концентрацією 5г на 100 мл. Після чого ампули запаювали і поміщали в повітряний термостат. В термостаті був встановлений електродвигун РЦ-9, який обертав вістря зі швидкістю 54-60 об./хв. На крилах вістря спеціальними зажимами закріплювались ампули в горизонтальному положенні. Адсорбцію проводили при температурах ствердження компаунда, тобто при  $T = +70^\circ \pm 2^\circ \text{C}$  і  $T = +25^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ . Адсорбент відділяли за допомогою центрифугування протягом 5 хв. ( $n = 6000$  об./хв.). Концентрації досліджуваних речовин визначали по сухому залишку. Для контролю концентрацію ЕД-20 в розчинах визначали методом зворотного титрування епоксидних груп. Час контакту адсорбенту з розчином вибраний на основі кінетичних даних і складав 1 год.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

### 3.1. Дослідження адсорбції епоксидного олігомеру ЕД-20 та інших компонентів

t, с	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
t, °C	2,504	2,510	2,514	2,520	2,525	2,528	2,532	2,538	2,540	2,544
τ, с	300	315	330	345	360	375	390	405	420	450
t, °C	2,550	2,350	2,150	1,980	1,815	1,725	1,607	1,580	1,590	1,620
τ, с	480	510	540	570	600	630	660	690	720	750
t, °C	1,622	1,640	1,650	1,666	1,680	1,690	1,704	1,718	1,730	1,740

### Визначення теплоти змочування системи

#### бентоніт-ксилол

Інтегральна теплота змочування визначається за формулою:

$$Q = [(m_p + m_a)c + K_{np}] \Delta t / m_a \quad (3.1)$$

1-ий дослід:  $m_p = 86$  г;

$$\Delta t = 3,195 - 2,973 = 0,222 \text{ град}$$

Знаходимо  $Q = [(86 + 0,7) \cdot 0,397 + 7] \cdot 0,222 / 0,7 = 13,18$  кал/г

2-ий дослід:  $m_p = 86$  г;

$m_a = 0,7$  кал/град;

$c = 0,397$  кал/г·град.

Для визначення  $\Delta t$ , за даними із табл.3.2 будуємо графік температурної залежності теплоти змочування системи бентоніт-ксилол.

#### компаунда на мінеральних наповнювачах: бентоніті, кварцовому піску і слюді.

$$\Delta t = 2,560 - 1,560 = 1 \text{ град}$$

$$K_{np} = 3990 \cdot 2 / 1 \cdot 74,5 - (100 + 2) \cdot 0,98 = 7 \text{ кал/град.}$$

Одержані наступні результати по визначенню сталої приладу  $K_{np}$  за рівнянням 2.3.

1-ий дослід:  $Q_{КСІ} = 3990$  кал/моль;

$I = 100$  г;  $g = 2$  г;

$c_p = 0,98$  кал/г·град;

$M_{КСІ} = 74,5$ .

Значення  $\Delta t$  визначаємо із графіка на рис.2.1:

$$\Delta t = 2,75 - 1,75 = 1 \text{ град}$$

$$K_{np} = 3990 \cdot 2 / 1 \cdot 74,5 - (100 + 2) \cdot 0,98 = 7 \text{ кал/град}$$

2-ий дослід:  $Q_{КСІ} = 3990$  кал/моль;

$I = 100$  г;  $g = 2$  г;  $c_p = 0,98$  кал/г·град;

$M_{КСІ} = 74,5$ .

Для визначення  $\Delta t$  за даними із табл.3.1 будували графік температурної залежності розчинення КСІ в дистилляті, схожий до того, що зображений на рисунку 2.1.

Таблиця 3.1

$m_a = 0,7$  кал/град;

$c = 0,397$  кал/г·град.

$\Delta t$  визначаємо із графіка температурної залежності теплоти змочування системи бентоніт-ксилол. Приклад визначення  $\Delta X$  за кривою температурної залежності теплоти змочування приведений на рис.2.2.

Таблиця 3.2

X, с	0	60	120	180	240	300	330	360	390	420
τ, °C	2,290	2,932	2,948	2,958	2,970	2,982	3,100	3,198	3,320	3,224
τ, с	480	540	600	660	720	—	—	—	—	—
t, °C	3,228	3,232	3,235	3,239	23,244	—	—	—	—	—

$\Delta t = 3,220 - 2,995 = 0,225$  град Знаходимо  $Q = [(86 + 0,7) \cdot 0,397 + 7] \cdot 0,225 / 0,7 = 13,22$  кал/г.

Теплота змочування системи бентоніт-ксилол становить  $Q = 13,30$  кал/г.

#### Визначення теплоти змочування системи бентоніт-толуол

1-ий дослід:  $m_p = 86$  г;

$m_a = 0,7$  кал/град;

$K_{np} = 7$  кал/град;

$c = 0,420$  кал/г·град.

$\Delta t$  знаходимо із графіка на рис.2.2.

$$\Delta t = 1,702 - 1,536 = 0,166 \text{ град}$$

$$Q'' = [(86,6 + 0,7) \cdot 0,420 + 7] \cdot 0,166 / 0,7 = 10,38 \text{ кал/г}$$

2-ий дослід:  $m_p = 86 \text{ г}$ ;

$$m_a = 0,7 \text{ кал/град};$$

$$K_{np} = 7 \text{ кал/град};$$

$$c = 0,420 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

$\Delta t$  знаходимо із графіка побудованого із даних табл.3.3.

$$\Delta t = 3,016 - 2,848 = 0,168 \text{ град}$$

$$Q'' = [(86,6 + 0,7) \cdot 0,420 + 7] \cdot 0,168 / 0,7 = 10,45 \text{ кал/г}$$

Теплота змочування системи бентоніт-толуол становить  $Q = 10,41 \text{ кал/г}$ .

Таблиця 3.3

$\tau, \text{с}$	0	60	120	180	240	300	330	360	390	420
$t, \text{°C}$	2,740	2,756	2,772	2,788	2,806	2,824	2,860	2,940	2,988	3,010
$\tau, \text{с}$	450	480	540	600	660	720	780	—	—	—
$t, \text{°C}$	3,024	3,030	3,042	3,050	3,060	3,070	3,084			

#### Визначення теплоти змочування системи бентоніт-перхлоретилен

1-ий дослід:  $m_p = 161,9 \text{ г}$ ;

$$m_a = 0,7 \text{ г};$$

$$K_{np} = 7 \text{ кал/град};$$

$$c = 0,211 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

$$\Delta t = 2,074 - 1,956 = 0,118 \text{ град}$$

$$Q'' = [(161,9 + 0,7) \cdot 0,211 + 7] \cdot 0,118 / 0,7 = 6,92 \text{ кал/г}$$

2-ий дослід:  $m_p = 161,9 \text{ г}$ ;

$$m_a = 0,7 \text{ г};$$

$$K_{np} = 7 \text{ кал/град};$$

$$c = 0,211 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

$$\Delta t = 2,954 - 2,833 = 0,121 \text{ град}$$

$$Q'' = [(161,9 + 0,7) \cdot 0,211 + 7] \cdot 0,121 / 0,7 = 7,10 \text{ кал/г}$$

Теплота змочування системи бентоніт-толуол становить  $Q = 7,01 \text{ кал/г}$ .

Таблиця 3.4

$\tau, \text{с}$	0	60	120	180	240	300	330	360	390	420
$t, \text{°C}$	2,790	2,798	2,806	2,812	2,818	2,824	2,850	2,890	2,940	2,952
$\tau, \text{с}$	450	480	540	600	660	720	780	—	—	—
$t, \text{°C}$	2,962	2,964	2,969	2,974	2,978	2,980	2,982	—	—	—

#### Визначення теплоти змочування системи бентоніт-бутиловий спирт

1-ий дослід:  $m_p = 81 \text{ г}$ ;

$$m_a = 0,7 \text{ кал/град};$$

$$K_{np} = 7 \text{ кал/град};$$

$$c = 0,563 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

$$\Delta t = 3,192 - 3,106 = 0,086 \text{ град}$$

$$Q'' = [(81 + 0,7) \cdot 0,563 + 7] \cdot 0,086 / 0,7 = 6,48 \text{ кал/г}$$

2-ий дослід:  $m_p = 81 \text{ г}$ ;

$$m_a = 0,7 \text{ кал/град};$$

$$K_{np} = 7 \text{ кал/град};$$

$$c = 0,563 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

$\Delta t$  знаходимо із графіка побудованого із даних табл.3.5.

$$\Delta t = 4,084 - 4,000 = 0,084 \text{ град}$$

$$Q'' = [(81 + 0,7) \cdot 0,563 + 7] \cdot 0,084 / 0,7 = 6,38 \text{ кал/г}$$

Теплота змочування системи бентоніт-бутиловий спирт становить  $Q = 6,43 \text{ кал/г}$ .

Дані по визначенню теплоти змочування бентоніту різними органічними розчинниками зведені в табл.3.6.

Таблиця 3.5

$\tau, \text{с}$	0	60	120	180	240	300	330	360	390	420
$t, \text{°C}$	3,970	3,976	3,980	3,984	3,988	3,994	4,000	4,035	4,060	4,072
$\tau, \text{с}$	450	480	510	570	630	690	750	810	—	—
$t, \text{°C}$	4,084	4,090	4,092	4,097	4,100	4,104	4,108	4,112	—	—

Таблиця 3.6

#### Теплота змочування бентоніту органічними розчинниками

Розчинник	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_3$	$CCl_2 = CCl_2$	$C_4H_9OH$
Теплота змочування, кал/г	13,20	10,41	7,01	6,43

Оскільки теплота змочування практично рівна інтегральній теплоті адсорбції, то на поверхні бентоніту із наведеного в табл.3.6 ряду розчинників

найменше буде адсорбуватися бутиловий спирт. Чим менша теплота, яка виділяється в процесі енергетичної взаємодії розчинника з адсорбентом,

тим гірше відбувається адсорбція і даний розчинник буде кращим середовищем для адсорбції. Тому в якості розчинника для вивчення адсорбції епоксидного олігомеру ЕД-20 та інших компонентів заливного компаунда на мінеральних наповнювачах нами був вибраний бутиловий спирт.

Бутиловий спирт практично не адсорбується на кварцовому піску і слюді, на що і вказують дані температурного ходу в табл.3.7. При введенні цих наповнювачів практично не відбувається різкої зміни температури.

Таблиця 3.7

$\tau$ , с	0	60	120	180	240	300	330	360	390	420
$t$ , °С	2,780	2,786	2,792	2,799	2,805	2,810	2,812	2,818	2,824	2,828

При розрахунку величини адсорбованої речовини визначали:

$C_0$  - початкову концентрацію розчину, г/2 мл;

$C_p$  - рівноважну концентрацію розчину, г/2 мл; •

$C_0 - C_p$  - різницю між початковою і рівноважною концентрацією розчинів;

$a$  - кількість адсорбованої речовини, мг на 1 г адсорбенту;

$C$  - початкова концентрація розчину, г/100 мл.

Залежність величини адсорбції складових компонентів компаунда на наповнювачах при 298 і 343 К приведена в табл.3.8.

Таблиця 3.8.

### Залежність величини адсорбції компонентів епоксидного компаунда, мг/г

Температура адсорбції	Компоненти	Наповнювач		
		Бентоніт	Кварцовий пісок	Слюда
298 К	ЕД-20	33	15	15
	ПЕПА	25	15	0
	ЕБФ	10	0	0
	ТКФ	5	0	0
	ТНТ	0	0	0
343 К	ЕД-20	30	0	0
	ПЕПА	10	0	0
	ЕБФ	0	0	0
	ТКФ	0	0	0
	ТНМ	0	0	0

За адсорбційною активністю наповнювачі розташовуються в наступний ряд: бентоніт → кварцовий пісок → слюда. З підвищенням температури адсорбційна активність знижується як адсорбата, так і адсорбента.

### 3.2. Вивчення адсорбції компонентів компаунда із розчину в ксилолі на мінеральних наповнювачах

Досліджена адсорбція компонентів епоксидного компаунда: ЕД-20, ПЕПА, ТКФ, ТНМ, ЕТФ, ЕБФ, на поверхні наповнювачів: бентоніту, кварцового піску, слюди. В якості розчинника використаний ксилол.

Методика проведення адсорбції полягала в наступному. Наважку наповнювача кількістю 1 г вносили в скляну ампулу. Об'єм розчинника складав 10 мл. Ампулу запаювали. Процес адсорбції проводили у повітряному термостаті при 25 °С із повільним перемішуванням ампул. Зміну концентрації адсорбата визначали за допомогою інтерферометра ІТР-2. Час адсорбції вибрано на основі кінетичних кривих і складав 2 год.

Результати наведені в таблиці 3.9, де  $a$  - кількість адсорбованої речовини на наповнювачі, мг/г;

$c$  - концентрація адсорбата, яка відповідає максимальній величині адсорбції, г/л.



Таблиця 3.9

## Залежність величини адсорбції компонентів епоксидного компаунда із розчину в ксилолі

Температура адсорбції	Компоненти	Наповнювач					
		Бентоніт		Кварцовий пісок		Слюда	
		$a_{max}$ , мг/г	при $c$ г/л	$a_{max}$ , мг/г	при $c$ , г/л	$a_{max}$ , мг/г	при $c$ , г/л
298 К	ЕД-20	34	0,655	29	1,206	24	1,206
	ПЕПА	29	0,094	19	0,094	15	0,072
	ТКФ	22	0,686	6	0,514	0	0
	ЕТФ	12	0,502	5	0,706	0	0

## ВИСНОВКИ

1. Здійснено комплексне вивчення властивостей епоксидних смол, проведений аналіз експериментальних даних адсорбції компонентів епоксидного компаунда на мінеральних наповнювачах: бентоніті, кварцовому піску і слюді.

2. Епоксидні смоли - широкий клас речовин з реакційноздатними епоксидними і гідроксильними групами. На основі епоксидних смол створено нові матеріали, які володіють покращеними властивостями, що стало причиною їх широкого застосування в промисловості.

3. Отверджені епоксидні смоли володіють хорошою стійкістю до дії лугів, окислювачів і більшості неорганічних кислот. Низькомолекулярні поліаміди володіють рядом переваг у порівнянні з іншими амінами: вони суміщаються з епоксидними смолами у широких межах, збільшуючи життєздатність композицій, нетоксичні, екзотермічний ефект при ствердженні ними невеликий. Крім того, при використанні отверджувачів цього виду можливе одержання зливок від твердих і жорстких до м'яких і гумоподібних без введення пластифікаторів при різних кількостях введеного стверджувача. Одержані зливки мають малий вміст домішок.

4. Розробка конструкційних матеріалів на основі нових типів армуючих наповнювачів при порівняно постійному наборі зв'язуючих є провідною тенденцією в області наповнених полімерів. Іншою, хоч і дещо менш вираженою тенденцією, є перехід до армуючих полімерних наповнювачів, особливо однієї хімічної структури. Відомо, що стан перехідного шару на поверхні наповнювачів, умови його формування, його структури відіграють визначальну роль у розвитку деформації всього тіла. Тому важливим було завдання вивчити адсорбцію компонентів епоксидного компаунда на поверхні наповнювачів: бентоніту, кварцового піску і слюди.

5. Адсорбція на межі тверде тіло - розчин ускладнюється наявністю третього компоненту - середовища (розчинника), молекули якого також можуть адсорбуватися на поверхні адсорбенту. Критерієм придатності розчинника в якості середовища для адсорбції є теплота змочування цим розчинником адсорбенту. Результати по визначенню теплоти змочування поверхні адсорбенту розчинниками, зокрема ксилолом, толуолом, перхлоретиленом, бутанолом, показали, що на поверхні бентоніту менш за все адсорбується бутиловий спирт, оскільки чим менша теплота, що виділяється під час процесу енергетичної взаємодії розчинника з адсорбентом, тим гірше йде адсорбція і даний розчинник буде кращим середовищем для адсорбції. Тому в якості розчинника для вивчення процесу адсорбції епоксидного олігомеру та інших компонентів заливного компаунда на мінеральних наповнювачах було вибрано бутиловий спирт. Бутиловий спирт практично не адсорбується на кварцовому піску і слюді. При введенні цих наповнювачів практично не відбувається різкої зміни температури.

6. Адсорбцію компонентів компаунда на наповнювачах проводили при температурах ствердження компаунда, тобто при 298 і 343 К.

7. Результати експерименту показали, що за адсорбційною активністю наповнювачі розміщуються в ряд: бентоніт → кварцовий пісок → слюда. Компоненти епоксидного компаунда розміщуються в ряд: епоксидна смола → отверджувач (поліетиленполіамін) → епоксидований бензилфенол (активний пластифікатор) → трикрезилфосфат (неактивний пластифікатор з об'ємними молекулами) → толілнафтилметан (неактивний пластифікатор з плоскими молекулами). З підвищенням температури адсорбційна активність знижується як адсорбата, так і адсорбента.

## Використані літературні джерела інформації

1. А.М. Павкин. Химия и технология полимеров. - М.: Химия, 1959. - №2. - с.33.
2. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. - М.: Высшая школа, 1973. - 124 с.
3. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. - М.: Госхимиздат, 1960. - 711 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. - 512 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость./ Пер. с англ. - 2-е изд. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
6. Гугов И.И., Шуалов А.Ю.// Высокомолекулярное соединения. Краткое сообщение. - 1990. - Т. 32, №7. - с. 527-529.
7. Darby J.R., Sears J.L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. - N. V., v.10. 1969.-403 p.
8. Энциклопедия полимеров в 3-х т./ Под. ред. В.А. Кабанова, М.С. Акутина, Н.Ф. Бакеева и др. - М.: Сов. энциклопедия, 1977. - с. 992.
9. Кускін А.М., Лебедев С.В., Несторов А.Є., Мужев В.В.// Полімерні композиційні матеріали. - 2003. - Т. 26, №2. - С. 54-56.
10. Липатов Ю.С., А.Е. Несторов, Т.М. Грищенко и др. Физикохимия наполненных полимеров. - К.: Наукова думка, 1971. - 536 с.
11. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам./ Пер. с англ./ Под. ред. Н.В. Александрова. - М.: Энергия, 1973. - с. 416.
12. Межиковский С.М. Полимер-олигомерные композиты. - М.: Знание, 1989. -с. 32.
13. Миценко К.П., Равдель А.А. Практические работы по физической химии. - Л.: Химия, 1967. - 342 с.
14. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы./ Пер. с нем. - Л.: Химия, 1962. - с. 5.
15. Справочник по пластическим массам. В 2-х т./ Под. ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.Н. Сажина. - Т. 2. - М.: Химия, 1975. - с. 199.
16. Сіренко Г., Мандзюк І., Шрам Т. Розробка методу дослідження деформаційних властивостей епоксидних смол і компаундів на їх основі // Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника, 2002. - с. 115-133.
17. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Мартинюк М.І. Технологія отримання та властивості мастильних присадок на основі мідного комплексу аддукту моногліцидилових етерів та поліамінів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1064-1070.
18. Сіренко Г.О., Мартинюк М.І., Солтис Л.М., Мандзюк І.А. Вплив пластифікаторів на напружений стан епоксидних композитів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 3. – С. 440-449.
19. Сіренко Г.О., Мартинюк М.І., Солтис Л.М., Мандзюк І.А. Порівняльний аналіз визначення напруженого стану епоксидних компаундів гідростатичною усадкою та тензометричною деформацією // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т.17. – №4. – С.625-629.
20. Sirenko H.O., Soltys L.M., Sulyma I.V., Martynyuk M.I. Methods of Thermochemical and Mechanical Activation of Fillers of Polymer Composite Materials // Physics and Chemistry of Solidstate. – 2017. – Vol.18. - №2. P.249-251.
21. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulym, R.V. Ilnitsky, N.V. Shmaltser M.I. Kretoy, A.M. Zavoyko, O.V. Kuzyshyn. Problem of Selection and Properties of Lubricants for Ethelene HighPressure Compressors. 5. Compatibility of Oils with Polyethylene // Physics and Chemistry of Solidstate. – 2017. – Vol. 18, № 4. P.460-466.
22. H.O. Sirenko , M.I. Martynyuk , V.P. Svidersky . Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 1. Statement of a question of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors.Physics and Chemistry of Solidstate. – 2018. – Vol. 18, № 3.
23. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P.Svidersky, N.V. Shmaltser, O.V. Kuzyshyn .Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 2.Characteristic of object of investigation. 2018. – Vol. 19, № 4. P.345-351.
24. Мартинюк М.І., Сіренко Г.О., Бойко Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд) // Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2014. – Вип. XVIII. – С. 115 – 132.
25. Сіренко Г.О., Мартинюк М.І., Мандзюк І.А. Метод та методологія дослідження деформаційних та пружних властивостей епоксидних композитів під час твердіння та термоударів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2016. – Вип. XX. – С. 97-112.
26. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P.Svidersky, N.V. Shmaltser, M.I.Kretoy, A.M.Zavoyko, O.V. Kuzyshyn. Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2017. – Вип. XXI. – С. 4 – 43.
27. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.I. Kyrychenko, N.V. Shmaltser, V.M. Kyrychenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 4 – 19.

28. Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк, І.В.Говдяк. Застосування дисперсійної аналізи у дослідженні тертя та зношування метало-полімерних пар. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 44 – 62.
29. Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 2.Кореляційна аналіза. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 63 – 90.
30. Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, І.В. Говдяк, М.І. Мартинюк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 1. Дисперсійна аналіза (теорія). Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. XXII. – С. 91 – 107.
31. Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк, О.В. Кузишин, Н.В. Ковалишин, І.В. Говдяк. Теоретичні основи цукрового діабету. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2019. – Вип. XXIII. – С. 4 – 70.
32. Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, Мартинюк М.І. Математичний опис нано- та мікрошорстких поверхонь тертя та зношування твердих тіл. Вісник Прикарп. ун-ту ім. В.Стефаника. Сер. Хімія. – 2019. – Вип. XXIII. – С. 71 – 121.
33. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведение исследований в легкой и текстильной промышленности. – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 264 с.
34. Кобельчук Ю.М. Исследование в области синтеза и применения новых активных разбавителей эпоксидных смол/Автореф. Канд. Дис. – Днепропетровск.- ДХТИ, 1974.
35. Тиниус К., Пластификаторы. /Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Э.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской. – Москва: Химия, 1964. – 916 с.
36. Мандзюк І.А. Исследование условий возникновения внутренних напряжений в многокомпонентных эпоксидных системах с целью создания новых эпоксикомпозитов/Дис, к.т.н. за спец.02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений/Днепропет. химико-технол. ин-т, 1981, 130 с.
37. Мандзюк І.А., Нестер В.Р., Кравченко В.П. Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. –42 с.

**Автори:**

**Сіренко Г.О.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

**Мартинюк М.І.** – магістр, аспірант хімії.

**Петраш Т.А.** – магістр

**Мандзюк І.А.** – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімічної технології фізичної хімії

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 549.514.61; 549.514.62; 549.514.63

В. С. Рібун<sup>1</sup>, М. М. Пенгрин<sup>1</sup>, Х. О. Савка<sup>1</sup>, І. В. Тарасюк<sup>2</sup>

### Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com)  
<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 76013, Україна*

У статті розглянуто синтез, дослідження властивостей та застосування наноструктурованого титан (IV) оксиду різних поліморфних модифікацій. Окрема увага приділена способам покращення фотокаталітичних властивостей  $\text{TiO}_2$  та його застосуванню в різних галузях.

**Ключові слова:** анатаз, рутил, фотокаталізатор, легування, адсорбент.

V. S. Ribun<sup>1</sup>, M. M. Penhryn<sup>1</sup>, K. O. Savka<sup>1</sup>, I. V. Tarasiuk<sup>2</sup>

### New photocatalytic systems based on nanostructured titanium dioxide (A Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Shevchenko Street, 57 Ivano-Frankivsk, 76000  
Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera Str., Lviv, 76013, Ukraine*

The article deals with the synthesis, study of properties and application of nanostructured titanium (IV) oxide of various polymorphic modifications. Particular attention is paid to the study of ways to improve the photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and its application in different fields.

**Key words:** anatase, rutile, photocatalyst, doping, adsorbent.

*Стаття поступила до редакції 5.01.2020; прийнята до друку 20.01.2020.*

#### Передмова

Титан (IV) оксид має велике значення у сучасних технологіях через свої каталітичні та напівпровідникові властивості.  $\text{TiO}_2$  є досить дешевим, хімічно стабільним, не токсичним та біосумісним матеріалом.

$\text{TiO}_2$  та композити на його основі привертають увагу дослідників як сорбенти та наповнювачі у фармацевтичній та косметичній галузях. Харчовий діоксид титану на сьогодні знайшов широку сферу застосування, в тому числі при виготовленні пресервів, кондитерських виробів, жувальної гумки, сирів, сухого молока тощо. Свое застосування діоксид

титану знайшов і в косметичній сфері. Він надає косметичним засобам білий колір. Також  $\text{TiO}_2$  використовується в кремах для засмаги, оскільки заслужив славу кращого інгредієнта для зменшення негативного впливу ультрафіолетових променів, які провокують розвиток пістряку шкіри. З косметичною метою ця сполука застосовується у вигляді нанорозмірних частинок. До переваг діоксиду титану можна віднести хімічну нейтральність, тобто він не вступає в реакцію з поверхнею шкіри, у зв'язку з чим не провокує розвиток алергії.

Діоксид титану високої ступені дисперсності виявляє фотокаталітичну активність. Розклад органічних поліюгантів у повітрі та водному середовищі з використанням  $\text{TiO}_2$  (як фотокаталізатора) широко використовується для ліквідації забруднення навколишнього середовища. На сьогодні наноструктури  $\text{TiO}_2$  широко застосовують для фотодеградації органічних речовин та для розкладу води з метою одержання молекулярних водню та кисню. Відомі самоочищувальні будівельні покриття, які застосовують у густо населених мегаполісах з високим ступенем забруднення повітря. Проте, найважливішою галуззю застосування діоксиду титану є очищення та знезараження стічних вод.

Саме такий широкий спектр використання діоксиду титану і пояснює все більшу і більшу зацікавленість науковців у дослідженні властивостей та створенні нових матеріалів на основі наночастинок  $\text{TiO}_2$ .

### 1. Кристалічна будова та властивості $\text{TiO}_2$

Діоксид титану це єдиний відомий в Природі оксидний матеріал, який за нормальних фізичних умов має три поліморфні модифікації: рутил, анатаз і брукіт (рис.1). Із цих кристалічних модифікацій структури анатазу і

брукіту є метастабільними. Зокрема, при нагріванні за температури 600-1200<sup>0</sup>С вони трансформуються в рутил [1]. Структура рутилу і анатазу належить до тетрагональної сингонії. Цим модифікаціям відповідають просторові групи  $P42/mnm$  і  $I41/amd$  (табл.1). Брукіт володіє орбітальною структурою (просторова група  $Pbca$ ). За високого тиску виявлені ще 5 метастабільних модифікацій діоксиду титану:  $\text{TiO}_2$  II – колумбіт;  $\text{TiO}_2$  III – боделіт;  $\text{TiO}_2$  (R) – рамзеліт;  $\text{TiO}_2$  – моноклінік;  $\text{TiO}_2$  (H) – голландит [1,2].

Із вказаних кристалічних різновидів  $\text{TiO}_2$  налагоджене багатотонажне промислове виробництво тільки рутилу. Він використовується як пігмент, наповнювач фарб, полімерів, компонент харчових продуктів, косметики, зубних паст тощо.

Діоксид титану, зокрема його кристалічні модифікації анатаз і рутил, володіють унікальними оптичними, адсорбційними та фотокаталітичними властивостями. На основі вказаних модифікацій виготовляють фотонні функціональні матеріали, плівкові електрохромні покриття, газові сенсори, адсорбенти для вилучення з водного середовища йонів важких металів тощо [2-4].

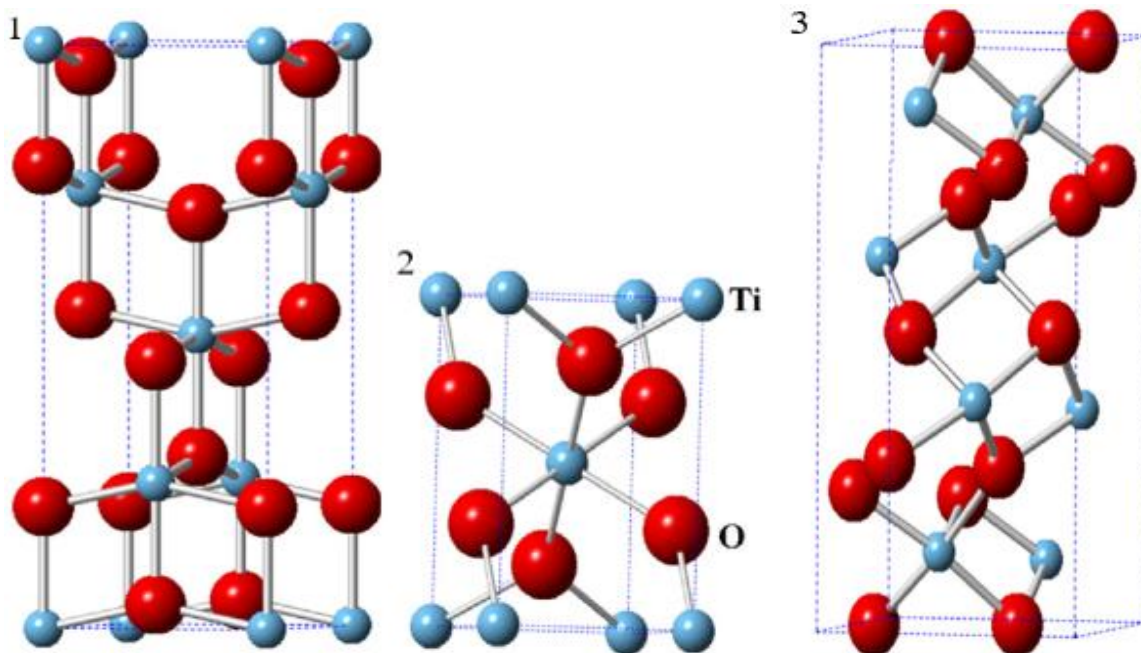


Рис. 1. Кристалічні форми  $\text{TiO}_2$ : 1 – анатаз; 2 – рутил; 3 – брукіт [3].

Таблиця 1.

Параметри кристалічних структур  $\text{TiO}_2$  різних модифікацій [4 – 6]

Параметри	Анатаз	Рутил	Брукіт
Кристалічна структура	Тетрагональна	Тетрагональна	Ромбічна
Параметри кристалічної решітки, нм	$a=b=0,3784$ $c=0,9515$	$a=b=0,45936$ $c=0,29587$	$a=0,9184$ $b=0,5447$ $c=0,5154$
Число одиниць у	2	2	4

комірці			
Просторова група	L4/amd	P4/mnm	Pbca
Густина	3,79	4,13	3,99
Довжина зв'язку Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187 – 0,204
Кут зв'язку O-Ti-O	77,7° - 92,6°	81,2° - 90,0°	77,0° - 105
Ширина забороненої зони, eV	3,2	3,0	3,3
Температурна стабільність, K	до 673 – 1273	з 673 – 1273	до ~1000

Тетрагональна кристалічна структура рутилу є найстабільнішою, оскільки октаедри TiO<sub>6</sub> є найменш спотвореними [5-9].

## 2. Методи отримання наноструктур на основі титан (IV) оксиду

**2.1. Серед рідкофазних процесів** широкого застосування набув золь – гель метод синтезу TiO<sub>2</sub>. Перевага золь – гелевого процесу є його дешевизна. За допомогою цієї методики

1) гідроліз:



2) поліконденсація:



де R – етил, ізопропіл тощо

При переході рідкого золю в тверду гелеву фазу відбувається поліконденсація, яка призводить до утворення твердого продукту. Розмір частинок золю залежить від складу розчину, температури та pH реакційного середовища [14].

Переваги золь – гелевого методу полягають у наступному:

- утворений продукт є достатньо однорідним;
- наночастинки мають відповідний розмір та форму;
- метод дозволяє створювати багатоконпонентні матеріали
- не потрібне коштовне обладнання
- низька температура утворення діоксиду титану
- метод дозволяє синтезувати плівки з високою фотокаталітичною активністю.

Різні види наноструктур TiO<sub>2</sub> (нанотрубки, ностержні) можуть бути синтезовані з використанням саме золь – гель технології.

**2.2. Різновидом золь – гель методу**, що поширений і вартий окремої аналізи, є темплатний спосіб отримання наноструктур.

під час гідролізу титанвмісного прекурсору синтезують наноструктурований TiO<sub>2</sub>. Зазвичай гідролізу піддають алкоксиди титану (IV) із застосуванням кислотних каталізаторів [10–12]. Синтез складається з трьох етапів: гідроліз, поліконденсація та сушка готового продукту. Гідроліз алкоксидів металів та поліконденсація для отримання гелів відбуваються за наведеними нижче рівняннями [13]:

Цей спосіб застосовують для одержання TiO<sub>2</sub> у вигляді наностержнів, нанотрубок або пористих матеріалів, в яких пори є певного розміру та орієнтованими в одному напрямку. Синтез ведуть в об'ємі пор іншого матеріалу (темплата), який має відповідну структуру.

В якості темплатів використовують пористі анодні мембрани з глинозему. Для отримання нанородів анодну мембрану глинозему поміщають в прогрітій після сушіння TiO<sub>2</sub> [15]. Пористий анодний оксид алюмінію товщиною 60 мкм та діаметром пор 100 нм використовують як шаблон. Для отримання нанопровідної маси TiO<sub>2</sub> можна використовувати електрофорезне осадження колоїдних суспензій TiO<sub>2</sub> в пори анодних мембран глинозему [16].

В іншому способі титан тетраізопропоксид розчиняють в етанолі при кімнатній температурі, а потім додають льодяної оцтової кислоти, яка змішана з демінералізованою водою та етанолом, з використанням HNO<sub>3</sub> для забезпечення pH = 2–3. Анодні мембрани глинозему (АМГ) використовуються як катод, а платина – як анод. Нановолокна TiO<sub>2</sub> отримують після розчинення шаблону АМГ у 5% розчині NaOH. Прекурсорами є бутоксититан,

ізопропоксититан, та тетраклорид титан в розчині HCl [17].

Авторами [18] за допомогою темплатного методу були синтезовані нанотрубки із внутрішнім та зовнішнім діаметрами приблизно 5 - 8 нм.

**2.3. Гідротермальний синтез** – це складний і дорогавартісний метод хемічного синтезу оксидів металів, комплексних оксидів, твердих розчинів та композитних наночастинок. Гідротермальний синтез протікає при тиску вище 0,1 МПа за температури вище 100<sup>0</sup>С та визначеному рН середовища. Процес ведуть в сталевих посудинах високого тиску – автоклавах з тефлоновими стаканами, або без них за умови контролю температури або тиску і з визначеним рН водних розчинів. Складові реакційної суміші, що переходять в рідкий стан, зазвичай утворюють іншу сполуку, що є

термодинамічно стабільнішою, ніж вихідні речовини. Значення температури, тиску, рН середовища та природа розчинника мають вплив на якість одержаних наночастинок [19, 20]. Гідротермальні синтези вважають перспективними способами для отримання наночастинок титан (IV) оксиду.

Прикладом використання даного способу є синтез проведений в роботі [20], де 0,5 М розчин бутоксититану в 2 – пропанолі додавали до дистильованої води у співвідношенні 1:4 при постійному перемішуванні протягом 45 хвилин. Утворений гель піддавали гідротермальній обробці. На рис. 2 представлені зображення наночастинок TiO<sub>2</sub> після гідротермічної обробки пептизованого гелю при (а) 210<sup>0</sup>С і (б) 270<sup>0</sup>С [20].

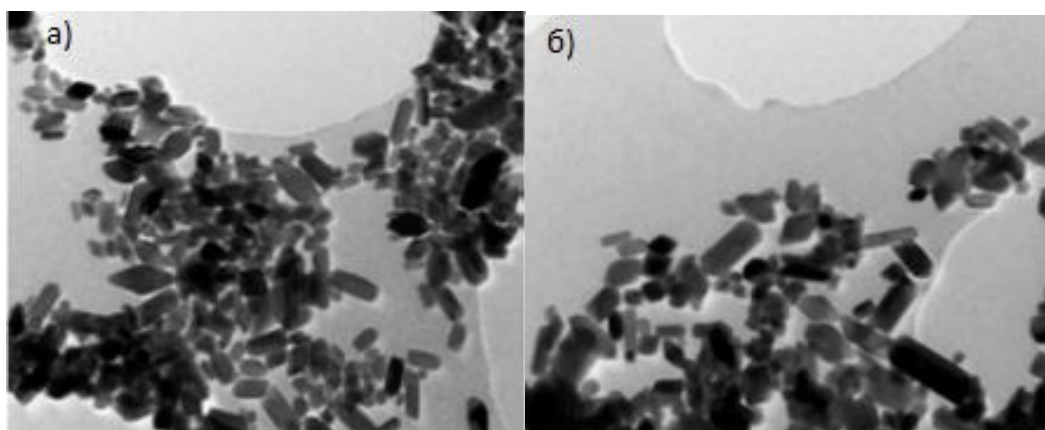


Рис. 2. Наночастинки TiO<sub>2</sub> після гідротермічної обробки пептизованого гелю при: а – 210<sup>0</sup>С; б – 270<sup>0</sup>С [20].

Автори [21] синтезували наноструктури TiO<sub>2</sub>, використовуючи гідротермальну обробку водних розчинів титанвмісного прекурсору, який готували змішуванням у стехіометричному співвідношенні титан тетраізопропоксиду з дейонізованою водою.

Нановолокна TiO<sub>2</sub> (рис. 3) були синтезовані в автоклаві без перемішування, використовуючи порошки TiO<sub>2</sub> та розчини натрій гідроксиду з концентрацією від 10 М до 15 М [22].

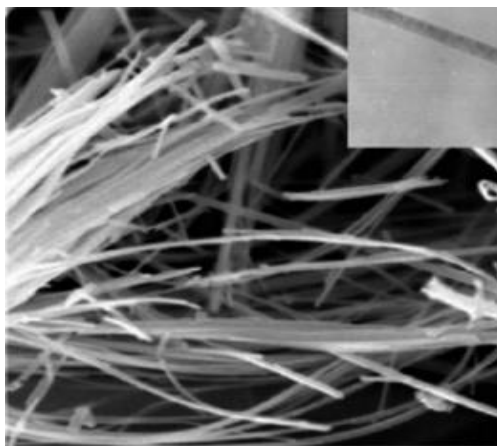


Рис. 3.Зображення нановолокон TiO<sub>2</sub> [22].

За допомогою гідротермального способу також були синтезовані і нанотрубки  $\text{TiO}_2$ . Порошок  $\text{TiO}_2$  обробляли водним розчином  $\text{NaOH}$  на протязі 20 год. за температури  $20^0 - 110^0\text{C}$ . Дисперсні частинки з наноструктурою промивали розчином хлоридної кислоти в дейонізованій воді. Також, нанотрубки  $\text{TiO}_2$  [23] були синтезовані за допомогою гідротермальної обробки суміші 5 г анатазної форми  $\text{TiO}_2$  з 180 мл 10 M  $\text{NaOH}$  при постійному перемішуванні на протязі 1 год. Після гідротермальної реакції отриманий осад

відділяли за допомогою центрифугування. Осад промивали розведеною хлоридною кислотою до досягнення  $\text{pH} = 7$ . На рис. 4 і 5 зображено нанотрубки отримані гідротермальним способом. В способі [25] для одержання наностержнів анатазу або рутилу як темплату використовували пористі мембрани, основою яких є оксид алюмінію. Автори [26] синтезували нанотрубки  $\text{TiO}_2$  використовуючи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -мембрани способом їх довготривалого контакту (12-48 год) із розчином титан (IV) фториду ( $\text{pH}=2,1$ ) [27].

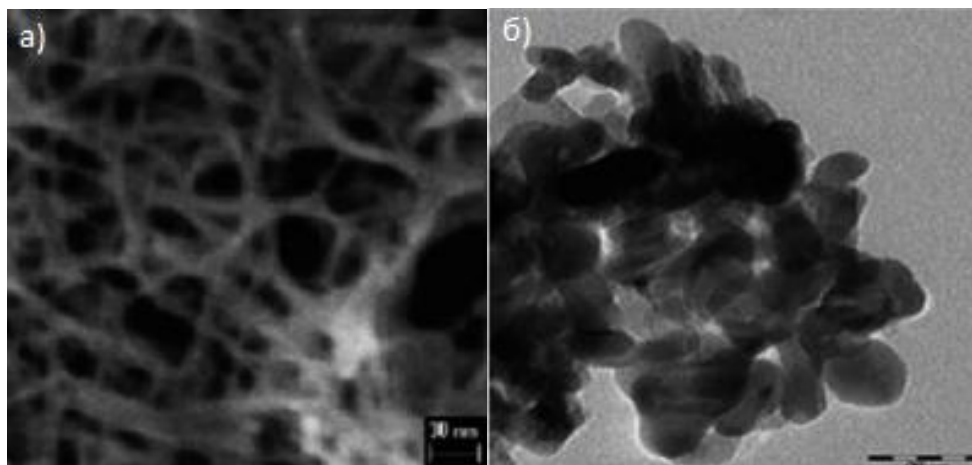


Рис. 4. Зображення електронної мікроскопії: а – титанових порошоків; б – нанотрубок титану [24].

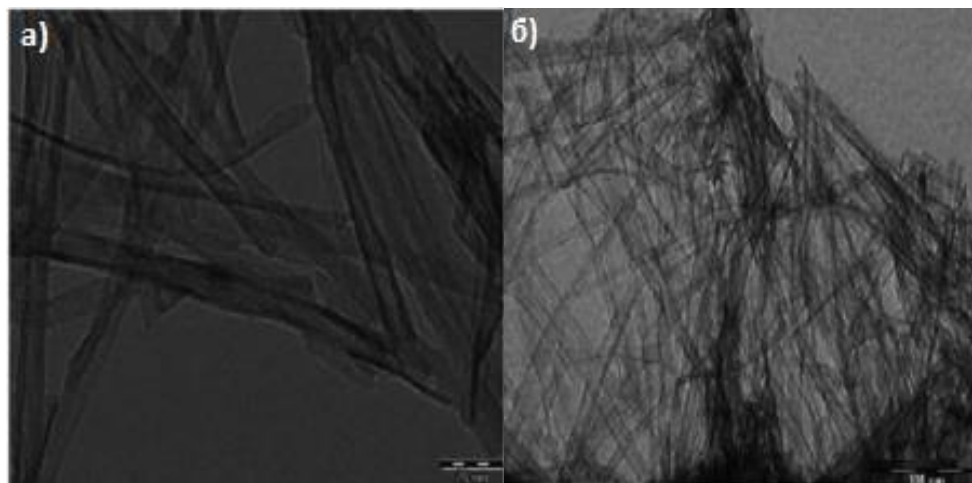


Рис. 5. Зображення нанотрубок титану: а – невелике збільшення; б – велике збільшення [24].

**2.4. Щоб отримати новітні** наноплівки використовують електрохімічні процеси, які не вимагають високих температур, наприклад, шляхом електрохімічного окиснення титанового аноду [28 – 30] або шляхом взаємодії металічного титану з окиснювальним середовищем [31 – 33].

На властивості утворених плівок впливають такі параметри електролізу, як: густина струму, напруга на електродах,

потенціал,  $\text{pH}$  середовища та температура [34]. У типовому процесі використовують пластину титану, який слугує за анод та платиновий катод, занурені у ванну з електролітом. При ввімкненні електроживлення електрони з електроліту починають рухатися до позитивного аноду. Проходячи через джерело струму, електрони направляються до катоду. Далі вони реагують з йонами водню, в результаті чого



виділяється газ водень. Для пористої плівки визначальним чинником є склад електроліту.

Авторами [35] вперше було описано отримання нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , використовуючи анодне окиснення. Подальші дослідження розширили уявлення про будову [36], розмір пор нанотрубок [37, 38].

Товщина стінки типових нанотрубок  $\text{TiO}_2$  може становити від 5 до 30 нм, розмір пор - від 20 до 350 нм, а довжина нанотрубок  $\text{TiO}_2$  може складати від 0,2 до 1000 нм. Автори [37, 38] використали фторидний електроліт для утворення плівок  $\text{TiO}_2$  з пористою поверхнею шляхом електрохімічного окиснення титану. В роботі [39] зазначена можливість використання розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  як електроліту.

Довжина утворених нанотрубок в електрохімічних процесах може змінюватися внаслідок регулювання рН електроліту, який містить гліцерол, воду та 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$ . рН було доведено до 5,6, використовуючи  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Довжина нанотрубок сягала 950 нм. Нанотрубки розміром 16 нм були синтезовані анодуванням за рН = 5,6, яке досягали шляхом введення в електроліт 0,1М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**2.5. Спосіб електроспіннінгу здійснюється** за допомогою впорскування прекурсорів крізь фільтри, які виготовлені з нержавіючої криці, застосовуючи високу електричну напругу, що дозволяє отримати волокнисті сітки на колекторі. Цим методом можна отримати одновимірні нанорозмірні

структури оксидів металів зазначеного складу та морфології залежно від типу розчинника, його в'язкості, тиску та електричної напруги [40 - 42].

Розчин для отримання нановолокон  $\text{TiO}_2$  був приготовлений змішуванням відповідних кількостей полівінілпіролідону, етанолу, оцтової кислоти і тетрабутокситану. Суміш була гомогенізована ультразвуком. Отриманим розчином заповнювали пластиковий шприц. До голок і металічної сітки прикладали постійну електричну напругу 12 кВ. Розчин прекурсорів періодично додавали зі швидкістю  $2,5 \text{ см}^3/\text{год}$ , а одержані нановолокна осаджували на сітці з тонкого дроту. Отримані нановолокна відокремлювали від сітки пінцетом, термооброблювали за температури  $500^\circ\text{C}$  протягом 2 год. для того, щоби з отриманих нановолокон видалити органічні складники.

**2.6. Процеси газової конденсації** зазвичай використовують для синтезу волокон чи плівок.

В газофазних процесах газу слід нагрівати відповідним теплоносієм. Піддаючи рідкий прекурсор та тетраізопрокситан піролізу в змішаних газах (гелій+кисень) можна отримати кристалічні  $\text{TiO}_2$ -плівки з розмірами пор менше 10нм [43]. Цим же способом були отримані аморфні наночастинки  $\text{TiO}_2$  [44] та наностержні з довжиною 0,5 – 2 нм та діаметром близько 50 – 100 нм (рис. 6).

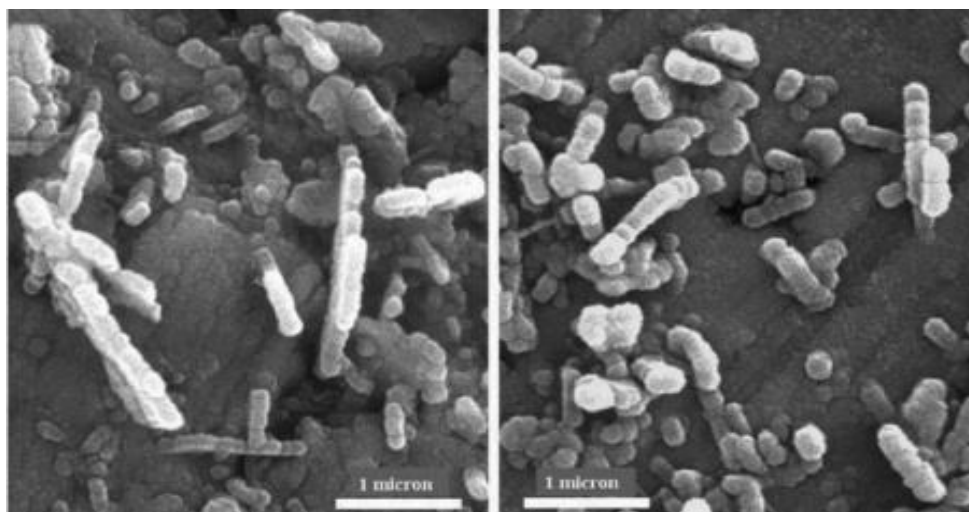


Рис. 6. Аморфні наночастинки  $\text{TiO}_2$  та наностержні з довжиною 0,5 – 2 нм та діаметром близько 50 – 100 нм.

В якості прекурсора використовували тетраізопрокситан. Його початкова концентрація впливає на розмір частинок аерозолу, який утворюється в результаті хемічної реакції, що проходить в газовій фазі [45]. Розмір наночастинок  $\text{TiO}_2$  не перевищує 10 – 60 нм. Проведення реакції на силікагелі прискорює утворення наночастинок  $\text{TiO}_2$  [46].

Необхідна температура у реакторі забезпечувалась за допомогою трубчастої печі. Синтез фотокаталізатора на основі наночастинок  $\text{TiO}_2$  та силікагелю складається з таких стадій:

- попередня обробка вихідних матеріалів;
- газофазна хемічна реакція;

- стадія кристалізації.

Крім того до методів хімічного осадження з газової фази відносять; електростатичний, розпилувальний гідроліз, дифузійний піроліз [47], ультразвуковий розпилувальний піроліз [48–50], лазерноіндукований піроліз [51, 52] та гідроліз, на який впливають ультразвуком тощо.

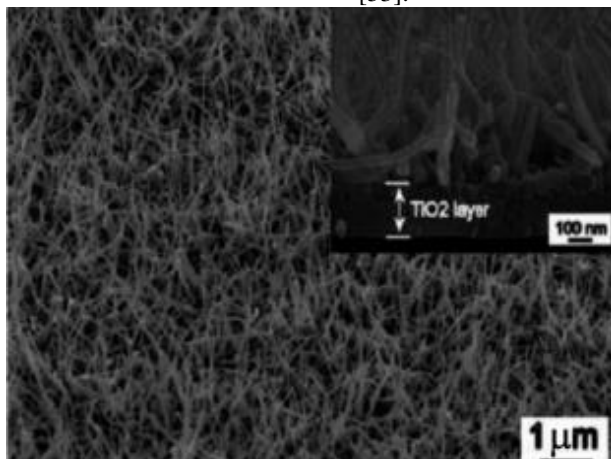


Рис. 7. Зображення нановолокнистого  $\text{TiO}_2$ , одержаного фізичним осадженням.

Автори [56] провели осадження нановолокнистого  $\text{TiO}_2$  на кремнеземному субстраті за допомогою термічного випаровування титанового порошку в печі. Формування наноструктури  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  залежало від відстані до субстрату та тривалістю процесу. Формування наночастинок  $\text{TiO}_2$  шляхом термічного випаровування порошку титану складається з двох стадій. За допомогою радіочастотної котушки порошок титану нагрівався в середині кварцового реактора в атмосфері змішаних газів – аргон розведений киснем [56].

### 3. Застосування титан (IV) оксиду в якості фотокаталізатора

Фотокаталізом називають хемічні реакції за участю фотокаталізаторів, які активуються квантами світлового електромагнітного випромінювання. [57].

Ефект фотокаталізу був відкритим ще в 20-ті роки минулого століття. Проте, найбільший інтерес до фотокаталізу викликала робота авторів [58], які в 1972 році відкрили шлях для широкого застосування діоксиду титану при конверсії сонячної енергії. З цього моменту розроблена велика кількість різноманітних каталізаторів.

Фотокаталітичні реакції мають характерні ознаки. Насамперед, фотокаталізатор, який змінює швидкість реакції, є не пасивний, а активний учасник хемічної реакції. Фотокаталізатор може брати участь у

**2.6.1. Серед багатьох відомих способів синтезу нановолокнистого  $\text{TiO}_2$ , найпоширенішими є фізичні методи газофазного осадження [53–55].  $\text{TiO}_2$  осаджують на субстраті з використанням золота як каталізатора [53, 54]. На рис.7 показані зображення нановолокнистого  $\text{TiO}_2$ , синтезовані способом фізичного газофазного осадження [53].**

проміжних стадіях і після закінчення реакції він повністю регенерується, тобто виходить із реакції таким, як і вступив в реакцію. В ідеальному випадку фотокаталізатор повинен зберігати свої властивості протягом довгого часу. Однак у багатьох випадках склад фотокаталізатора змінюється в більшій чи меншій мірі. Часто фотокаталізатор отрується самими продуктами реакції і його активність поступово зменшується. Наявність фотокаталітичних властивостей різних матеріалів зумовлена особливостями їх електронної структури, а саме наявністю в них валентної зони провідності. В основному в якості фотоактивних матеріалів використовують оксиди різних металів-напівпровідників [59].

Підвищеною активністю володіють нанорозмірні каталізатори. Це можна пояснити високим ступенем дисперсності матеріалів, тобто число атомів на поверхні або на гранях кристалів порівнюване (приблизно однакове) з числом атомів, які розміщені в середині кристала. Крім того, при наближенні розмірів частинок напівпровідникових фотокаталізаторів до кількох нанометрів, довжина хвилі електрона стає співрозмірною з розміром кристала. Нанорозмірні частинки твердої речовини, в яких з'являються квантові ефекти, називають Q-частинками [60].

На рис. 8 наведена схема практичного застосування фотокаталізу.

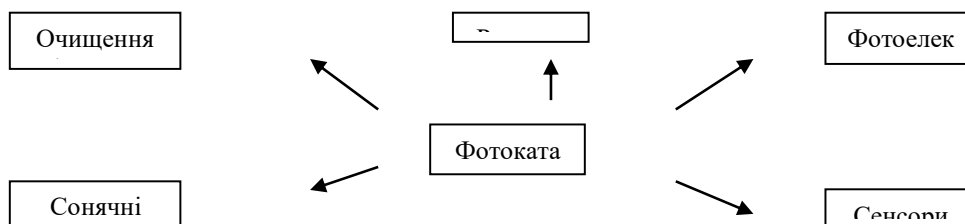


Рис.8. Схема практичного застосування фотокаталізу з використанням  $\text{TiO}_2$ .

Відкриття в 1972 році авторами [60] явища фотокаталітичного розкладу води на поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  дало поштовх до поглибленого вивчення його фізико-хімічних властивостей, розробки нових способів одержання діоксиду титану з заданими характеристиками, пошуку нових галузей використання оксидного матеріалу.

Останнім часом велику популярність в якості фотокаталізатора отримав діоксид титану. Перспективність застосування  $\text{TiO}_2$  пов'язують з його окислювальною активністю, хімічною стабільністю, нетоксичністю та низькою вартістю [61 – 64].

Розклад органічних поліутантів у повітрі та водному середовищі з використанням  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора є перспективним методом ліквідації забруднення навколишнього середовища [65 – 67]. При очистці стічних вод використовують активовані окиснюючі процеси (АОП), які застосовуються для розкладу органічних поліутантів, що не розкладаються біологічним шляхом. Фотокаталітичний розклад може бути гомогенним, гетерогенним або

комбінованим. Головною вимогою до фотокаталізатора є його здатність утворювати на поверхні сильний окисник – гідроксильний радикал ( $\text{OH}\cdot$ ), що здатний окиснювати органічні сполуки [68].

Як правило для фотокаталізу застосовують рутильну та анатазну модифікації  $\text{TiO}_2$ . Утворення фотоактивної поверхні діоксиду титану включає процес виникнення дірок у валентній зоні ( $h^{+}_{зв}$ ) та електронів у зоні провідності ( $e^{-}_{зп}$ ) в результаті поглинання енергії фотона. Ця енергія повинна бути більшою або рівною ширині забороненої зони ( $h\nu \geq E_g$ ) напівпровідника. Для рутильної форми  $\text{TiO}_2$  ширина забороненої зони становить 3,0 eV, а для анатазної – 3,2eV [69]. Дірки сприяють утворенню гідроксильних радикалів та окисненню органічних сполук, а електрони – утворенню супероксидних радикалів та протіканню реакцій розкладу та окиснення [70].

Саме гідроксильні та супероксидні радикали характеризують фотокаталітичну активність  $\text{TiO}_2$ . Утворення цих радикалів відбувається за наступними реакціями [71]:

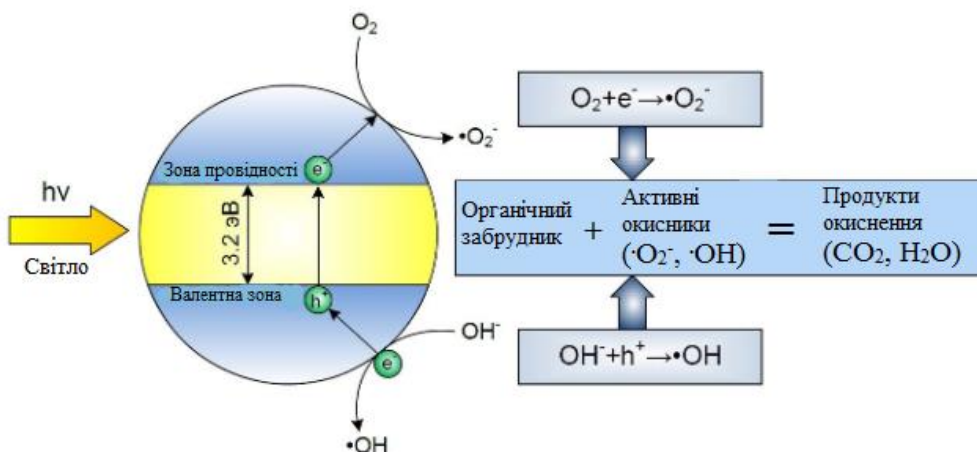
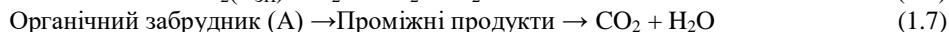
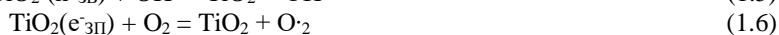
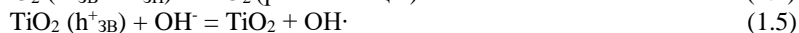
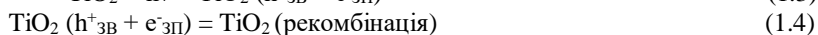


Рис.9. Схема утворення гідроксильних та супероксидних радикалів.

Незважаючи на більшу ширину забороненої зони анатазу – 3,2 eV, порівняно з 3,0 eV для рутилу експериментальні результати засвідчували, що анатаз є більш активним у фотокаталітичних процесах. Це обґрунтовували меншою швидкістю рекомбінації електрон-діркових пар в анатазі та більш високою щільністю на його поверхні локалізованих станів [69, 70].

Однак у даний час, внаслідок створення нових способів синтезу високодисперсного рутилу, спростовується вказаний висновок. Зокрема автори [63, 65, 66] виявили більш високу фотокаталітичну активність якраз рутилу або суміші його з анатазом. При виборі методу синтезу діоксиду титану слід враховувати залежність його фізико-хімічних властивостей, зокрема фотоактивності і адсорбційної спроможності  $\text{TiO}_2$  від ступеня дисперсності, морфології оксидного матеріалу, досконалості кристалічної структури, наявності допуючих первнів в аніонній чи катіонній формі. Важливо впливати на перебіг конденсаційних і кристалізаційних процесів та отримувати однофазні або багатфазні наноструктури [66-70].

Фотокаталітичне окиснення органічних речовин з використанням титан (IV) оксиду відбувається в кілька стадій:

- адсорбція забруднювачів на фотоактивованій поверхні  $\text{TiO}_2$ ;
- фотокаталітична реакція окиснення та розкладу;
- десорбція продуктів фотокаталітичної реакції з поверхні  $\text{TiO}_2$  [71].

З вище сказаного зрозуміло, що для ефективного проведення фотокаталітичних реакцій, титан (IV) оксид повинен мати високу

питому поверхню для забезпечення адсорбції органічних сполук та зменшення рекомбінації електронно-діркової пари.

На ефективність фотокаталітичного окиснення поллютантів на поверхні  $\text{TiO}_2$  у водних розчинах вирішальний вплив має рН середовища, від якого залежать заряд поверхні  $\text{TiO}_2$ , окиснювальний потенціал та інші фізичні та хімічні властивості системи.

Тому для ефективного проведення фотокаталітичної очистки за допомогою  $\text{TiO}_2$  насамперед слід отримати високодисперсний титан (IV) оксид з розвинутою поверхнею та максимально вузькою шириною забороненої зони.

Проте, фотокаталіз з використанням  $\text{TiO}_2$  має низку недоліків. Наприклад, ширина забороненої зони  $\text{TiO}_2$  складає 3,0 – 3,2eV, тобто він поглинає світло в УФ-діапазоні спектру, саме тому його ефективність під дією видимого світла досить низька. Також спостерігається невисокий вихід фотоперетворення внаслідок рекомбінації електронно-діркової пари, низькою питомою площею поверхні, а також малою адсорбційною здатністю  $\text{TiO}_2$  [70 - 71].

#### 4. Способи модифікування фотокаталітичних властивостей титан (IV) оксиду

Проведення фотокаталізу може бути покращене, якщо у структуру титан (IV) оксиду ввести йони металів або неметалічний легуючий агент. Легування діоксиду титану застосовується для того, щоб звужити заборонену зону  $\text{TiO}_2$ , і змістити фоточутливу зону фотокаталізатора у видимий діапазон електромагнітного випромінювання [72,73]. На рис.10. показано вплив легування на ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$ .

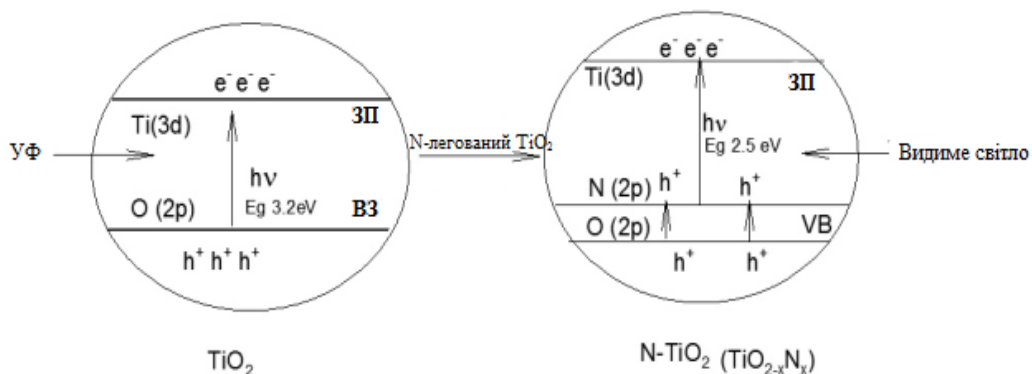


Рис.10. Вплив легування на ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$ .

Спосіб легування покращує фізико – хімічні властивості  $\text{TiO}_2$ , допомагає отримати частинки менших розмірів, що у свою чергу збільшує питому поверхню [74 – 76]. Також за

допомогою легування можна створити ділянки носіїв заряду на поверхні  $\text{TiO}_2$ , що перешкоджає рекомбінації електронно – діркових пар та прискорює утворення гідроксильного радикала,

підвищуючи швидкість фотокаталітичного процесу. Крім того, легуючі речовини можуть бути активними центрами адсорбції поллютантів та підвищувати швидкість фотодеградації [77].

Щоби досягнути високої фотоактивності наночастинок необхідно врахувати наступні параметри:

- початкову концентрацію реагенту;
- дозування  $\text{TiO}_2$ ;
- концентрацію легуючої речовини.

#### 4.1. Впровадження в структуру $\text{TiO}_2$

катионних донантів вибраних із перехідних Cu, Co, Ni, Mo, Fe, V або рідкоземельних La, Ge, Pr, Nb, Sm, Yb первні змінює фізико-хімічні властивості оксидного матеріалу і зокрема підвищує його фотокаталітичну активність. Наприклад, Ферум діє як пастка для електроннодіркових пар, тому знижує їх рекомбінацію (рис.11) [78]. З іншого боку радіус йона  $\text{Fe}^{3+}$  (0,79 Å) є близьким до радіусу йона  $\text{Ti}^{4+}$  (0,75 Å). Така подібність спрощує введення йонів  $\text{Fe}^{3+}$  у кристалічну ґратку  $\text{TiO}_2$  [79 – 81]. Було встановлено [82], що допування титан (IV) оксиду  $\text{Fe}^{3+}$  катіонами запобігає агломерації частинок, сприяє утворенню більш високодисперсного продукту, забезпечує високу фотокаталітичну активність.

При легуванні  $\text{TiO}_2$  йонами  $\text{Zn}^{2+}$  істотно збільшується не лише фотокаталітична активність, а й гідрофільність  $\text{TiO}_2$ , що пояснюється утворенням оксигенових вакансій [83].

Автори [84] синтезували  $\text{Cu}^{2+}$ -модифіковані плівки стержневидного  $\text{TiO}_2$  гідротермальним способом. Було встановлено, що ефективність деструкції метиленового синього у видимому світлі збільшувалася на 40%.

В роботі [85] досліджений вплив наночастинок срібла на фотокаталітичні властивості  $\text{TiO}_2$ . Гетероструктури на основі наночастинок Ag та  $\text{TiO}_2$  отримували методом співсаджень. При фотодеградації метилового оранжевого ці структури демонструють вищу фотоактивність, ніж звичайний  $\text{TiO}_2$  [86].

Високі результати при деградації метилового оранжевого були досягнені з використанням  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -наночастинок. Завдяки введенню  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  відбувається розподіл фотоактивних центрів на поверхні каталізатора, що і веде до збільшення швидкості реакції розкладу метилового оранжевого.

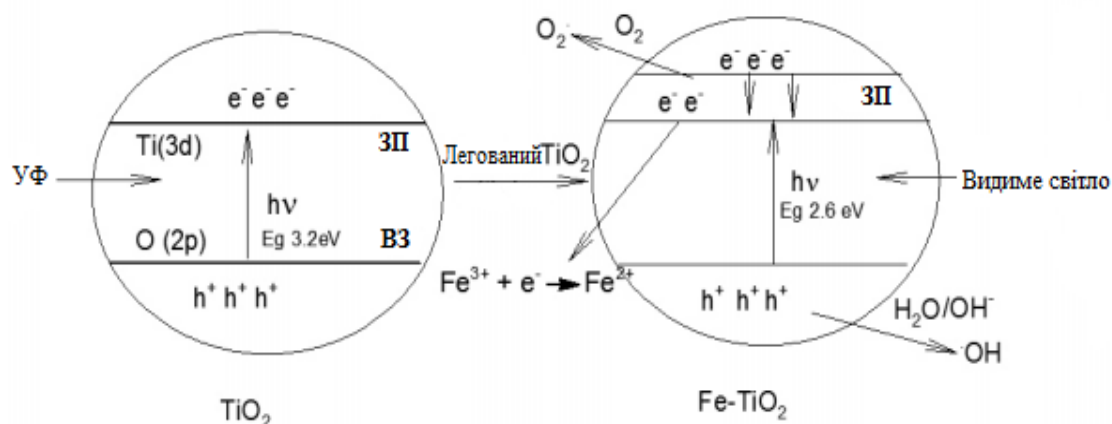


Рис.11. Вплив Fe-легування на ширину забороненої зони [78].

Фотокаталітична активність Sn-легованого  $\text{TiO}_2$  також істотно збільшується. Автори [87] використали такий каталізатор для деградації пеніциліну під дією УФ-світла. Відповідна кількість Sn-легуючого агента значно збільшує утворення гідроксильних радикалів, що зумовлює підвищення фотокаталітичної активності.

У дослідженні [88] вивчена активність нанокристалічних гетероструктур  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , легуваних Се або Со. Легуваний Со фотокаталізатор демонстрував високу фотокаталітичну активність для деградації органічного барвника в розчині. Додавання Се в якості допуючого агента сповільнює

кристалізацію і таким чином, запобігає небажаному росту кристалів  $\text{TiO}_2$ . Таке легування запобігає фазовому перетворенню анатазу в рутильну форму. Всі ці ефекти були вивчені в ході фотодеградації барвника родаміну В [89].

Фотоактивність каталізатора  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  використовували для деградації органіфосфорного пестициду з використанням малатіону як модельної сполуки. Легування  $\text{WO}_3$  посилює активність каталізатора та підвищує стабільність наночастинок  $\text{TiO}_2$  [90].

Для фотокаталітичної деградації мурашиної кислоти автори [91] використовували La-леговані наностержні та

нанотрубки  $\text{TiO}_2$  термооброблені при 973 К. Було помічено вплив La на ріст кристалів  $\text{TiO}_2$ , а саме на зниження росту наночастинок  $\text{TiO}_2$ . Також La збільшує термін експлуатації каталізатора [91].

В роботі [92] для деструкції метиленового синього в якості каталізатора використовували  $\text{Sm}^{3+}$ -легований  $\text{TiO}_2$ . Значно підвищена фотокаталітична активність пояснюється більш розвиненою питомою поверхнею каталізатора та більшою швидкістю утворення ОН-радикала.

Фотоактивність Ni-допованих гетероструктур вивчалася шляхом його використання в процесі деструкції 4-хлорофенолу. Авторами [93] встановлена висока ефективність Ni-легованих гетероструктур.

**4.2. Легування титан (IV) оксиду**  
 Нітрогеном дозволяє зсунути діапазон його фотокаталітичної активності у зону видимого світла. Проте замінити Оксиген на Нітроген є досить важко, оскільки йонний радіус N (1,71 Å) є набагато більший, ніж йонний радіус O (1,4 Å) [94, 95]. Атом Нітрогену сприяє утворенню кисневих вакансій, які сприяють поглинанню у видимій ділянці спектра (від 400 до 600 нм) та забезпечують активацію N-легованого  $\text{TiO}_2$ .

Отримати N-допований титан (IV) оксид можна, використовуючи прекурсор  $\text{TiCl}_4$  або  $\text{TiOSO}_4$  [96]. Фотокаталітичну активність цих зразків перевіряли за допомогою фотодеградації 4-нітрофенолу при дії УФ і видимого світла. Зміщення поглинання у видимому ділянці електромагнітного випромінювання спостерігалися в зразках, які були отримані із  $\text{TiCl}_4$ .

Авторами [97] досліджена фотокаталітична активність наноструктур S,N-легованого  $\text{TiO}_2$  у вигляді тонких плівок. Було встановлено, що розчин метилового оранжевого знебарвлювався повністю через 75 хв. у присутності S,N-легованого титан (IV) оксиду.

Легування Сульфуром сприяє утворенню частинок малих розмірів, що збільшує площу поверхні та прискорює процеси фотодеградації. Ступінь фотодеградації барвника метиленового синього з використанням S-допованого  $\text{TiO}_2$  зростає з 30% до 98,6%. Каталізатор не втрачає своїх властивостей протягом п'яти циклів використання. Діоксид титану, легований Сульфуром проявляє також сильний антибактеріальний ефект під дією видимого світла. Новий фотокаталізатор, який здатний ефективно пригнічувати бактерії *Micrococcus lylae* і основні грам-позитивні бактерії, був синтезований авторами [98]. Утворення під час опромінення видимим світлом в структурі каталізатора гідроксильних радикалів є чинником значної бактерицидної

активності. У роботах [99, 100] отримані порошки S- $\text{TiO}_2$ , які відрізняються достатньо високими експлуатаційними характеристиками: високим значенням площі питомої поверхні, мінімальним розміром кристалітів. Переважаючою кристалічною фазою зразків є анатаз.

Досить поширеним є легування титан (IV) оксиду Карбоном [101 – 103]. Авторами [104 – 114] займалися розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних легованих порошків  $\text{TiO}_2$  для фотокаталізу. Ефективний мезопористий нанокристалічний фотокаталізатор – C/ $\text{TiO}_2$ , був синтезований із використанням титану тетраклориду та діетаноламіну. Результати X-променевої фотоелектронної спектроскопії показали, що атоми Оксигену у ґратці  $\text{TiO}_2$  були замінені атомами карбону і сформували C-Ti-O-C-структури [104]. У результаті ділянка оптичного поглинання отриманих зразків порошків була заміщена у видимому ділянці спектра.

Авторами робіт [106 – 108] одержували і досліджували діоксид титану, легований бором. На відміну від Нітрогену, Карбону і Сульфуром, атом бору ізоморфно заміщує атом титану у ґратці  $\text{TiO}_2$ . Вихідними матеріалами для одержання B- $\text{TiO}_2$  слугували ізопропоксид титану та борна кислота [107]. Процес отримання матеріалу здійснюється методом вакуумного розпилювання розчину у спеціальному реакторі. Атоми бору вбудовуються у ґратку діоксиду титану, утворюючи нові хімічні зв'язки, у результаті чого B- $\text{TiO}_2$  значно поглинає видиме світло, захоплюючи червону ділянку спектру, порівняно зі звичайним  $\text{TiO}_2$ .

**4.3. Нанокompозитні плівки** на основі полівінілхлориду (ПВХ), вітаміну С (ВС) та  $\text{TiO}_2$  демонструють високу фотокаталітичну активність, що можна пояснити формуванням п'ятичленного кільцевого комплексу передачі заряду  $\text{Ti}^{IV} - \text{BC}$  з подальшим швидким розподілом фотогенерованого заряду [115]. Авторами [116] повідомляють про посилення фотокаталітичної активності нового 1,3-біс (N-3Н-3,3-диметил-2-метилен-індоленіну) скварайнового барвника, який сенсibiliзований наноструктурами  $\text{TiO}_2$ , саме у діапазоні видимого світла. Ці частинки демонстрували чудову фотокаталітичну стабільність після 5 послідовних циклів.

Ефектне знебарвлення барвника X-3В у водному розчині при опроміненні видимим світлом було досягнуто наночастинками  $\text{TiO}_2$ , модифікованими попередньо окисненим поліакрилонітрилом. Встановлено, що попередньо окиснений поліакрилонітрил поглинає видиме світло чим посилює фотокаталітичну активність нанокompозитів  $\text{TiO}_2$  [117].

Дослідники [118] зауважили, що наночастинки  $\text{TiO}_2$ , модифіковані фталевою кислотою, сприяли пришвидшенню фотокаталітичного відновлення  $\text{Cr(VI)}$ .

Наноккомпозити на основі діоксиду титану можуть бути сформовані і на основі

неорганічних речовин. У табл. 2 наведено різні неорганічні наноккомпозити та органічні забрудники, які були деградовані за допомогою таких композитів.

Таблиця 2

Використання неорганічних наноккомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$  для вилучення органічних забрудників [119 – 126]

№ з/п	Наноккомпозити	Органічні забрудники
1	$\text{Cu-Zn-S/TiO}_2$	2,4-дихлорофеноксицтова кислота антрацен-9-карбоксихлорофеноксицтова кислота
2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$	метилловий оранжевий
3	$\text{Ag/TiO}_2\text{-Cu}$	4-нітрофенол
4	Волокна целюлози-нановолокна $\text{TiO}_2$ -наночастинки Ag	метилловий синій
5	$\text{Ag-TiO}_2$	метилловий синій толуен родамін В
6	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	родамін В
7	$\text{CdS/TiO}_2$	метилловий оранжевий
8	$\text{TiO}_2\text{-LaFeO}_3$	метилловий синій
9	$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$	Метанол

Наноккомпозити  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$  виявляють помітно сильнішу фотокаталітичну активність, в порівнянні з  $\text{TiO}_2$  при деградації розчину метилового оранжевого внаслідок УФ-опромінення [119]. Композитні плівки  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  найбільш ефективні за температури

$400^\circ\text{C}$  завдяки синергетичним ефектам та зниженню швидкості рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду [127]. Наноккомпозити  $\text{CdS/TiO}_2$  показали семикратне збільшення фотоактивності [121].

### ВИСНОВКИ

**1. У результаті аналізу** літературних джерел інформації з'ясовано, що діоксид титану має три поліморфні модифікації: анатаз, рутил і брукіт.

**2. Способи синтезу наноструктурованого** діоксиду титану поділяють на дві великі групи: рідкофазні та газозфазні процеси. Найпоширенішою технологією отримання наноструктур  $\text{TiO}_2$  є золь – гель та гідротермальний методи.

**3. Діоксид титану проявляє** фотокаталітичні властивості. Проте його недоліком як фотокаталізатора є низька активність у видимій ділянці електромагнітного спектру.

**4. Легування діоксиду титану** перехідними металами або неметалами дозволяє підвищити його фотокаталітичну активність

**5. Створення нових фотокаталітичних систем** на основі наноструктурованого діоксиду титану є актуальною проблемою сьогодення.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

- Imran A., MohdS., Zied A. A., Abdulrahman A.** Recent advances in syntheses, properties and applications of  $\text{TiO}_2$  nanostructures. The royal society of chemistry. 2018. V. 8. P. 30125 – 30147.
- Донцова Т.А.** Характеристика та перспективи використання титан (IV) оксиду у водоочищенні (огляд). Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2015. №1(16). С. 66 – 72.
- Etacheri V., Di Valentin C., Schnider J., Bahnemann D., Pillai S. C.** Visible-light activation of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: Advances in theory and experiments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2015. V. 25. P. 1 – 29.
- Li J.-G., Ishigaki T., Sun X.** Anatase, brookite and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. Journal of Physical Chemistry. 2007. V. 111. P. 72 – 79.
- Diebold U.** The Surface Science of Titanium Dioxide. Surface Science Reports., 2003. V. 48. P. 53 – 229.

6. Білецький В.С., Попович І.М., Боднарєнко В.І., Дриженко А.Ю. та ін.; За Ред. Білецького В.С.. Східний видавничий дім. Мала гірнича енциклопедія. 2013. Т. 3. С. 644.
7. **Chen X.**, Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007. V. 107. P. 2891 – 2959.
8. **Thompson T. L.**, Yates J.T.. Journal Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-new photochemical processes. *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. P. 4428 – 4453.
9. **Zhang Q.**, Gao L., Guo J.. Effects of Calcination on the Photocatalytic Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by TiCl<sub>4</sub> Hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. V. 26. P. 207 – 215.
10. **Bessekhouad Y.**, Robert D., Weber J.V.. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. 2003. V. 157. P. 47 – 53.
11. **Oskam G.**, Nellore A., Penn R. L., Searson C.. *The Journal of Physical Chemistry*. The Growth Kinetics of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Titanium (IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio. 2003. V. 107. P. 1734 – 1738.
12. **Vorkapic D.**, Matsoukas T. *Journal of the American Ceramic*. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. 2005. V. 81. P. 2815 – 2820.
13. **Kim C.-S.**, Moon B. K., Park J.-H., Tae Chung S., Son S.-M.. *Journal of Crystal Growth*. Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. 2003. V. 254. P. 405 – 410.
14. **Burda C.**, Chen X., Narayanan R., El-Sayad M. A.. *Chemical Reviews*. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. 2005. V. 105. P. 1025 – 1102.
15. **Ghamsari M. S.**, Hajiesmaeilbaigi F., Mirdamadi S.. *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. Template-based growth of TiO<sub>2</sub> nanorods by sol-gel process. 2007. V. 10. P. 36 – 39.
16. **Lin Y.**, Wu G. S., Yuan X. Y., Xie T., Zhang L. D. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Fabrication and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays made by sol-gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes. 2003. V. 15. P. 2917 – 2922.
17. **Liu B.**, Aydi E. S. *Journal of the American Chemical Society*. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. 2009. V. 131. P. 3985 – 3990.
18. **Sayilkan F.** *Turkish Journal of Chemistry*. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanosized TiO<sub>2</sub> based catalysts for rhodamine B degradation. 2007. V. 31. P. 211 – 221.
19. **Мізілевська М. Г.**, Коцюбинський В. О., Тадеуш О. Х., Сачко В. М., Оренчук О. Ю. *Фізика і хімія твердого тіла. Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд)*. 2016. Т. 17. №1. С. 98 – 107.
20. **Rehan M.**, Lai X., Kale G. M. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction. *Crist End Comm*. 2011. V. 13. P. 3725.
21. **Vijaylakshmi R.**, Rajendran V. Synthesis and characterization of Nano-TiO<sub>2</sub> Via different methods. *Scholars Research Library Archives on applied Science Reserch*. 2012. V. 4. P. 1183 – 1190.
22. **Zhang Y.X.**, Li G.H., Zhang Y., Zhang J., Zhang L.D. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanowires. *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 365. P. 300 – 304.
23. **Liu Z.**, Andreev Y.G., Robert Armstrong A., Brutti S., Bruce P.G. Nanostructured TiO<sub>2</sub>(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. V. 23. P. 235 – 244.
24. **Fen L.B.**, Han T.K., Nee N.M., Ang B.C., Johan M.R. Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. *Applied Surface Science*. 2011. V. 258. P. 431 – 435.
25. **Xu X.**, Fang X., Zeng H. One-dimensional nanostructures in porous anodic alumina membranes. *Science of Advanced Materials*. 2010. V. 2. P. 273 – 294.
26. **Liu S.M.**, Gan M.L., Liu H.L. Synthesis of single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14. P. 1391 – 1397.
27. **Миронюк І.Ф.**, Челядин В.Л. *Методи одержання діоксиду титану (огляд)*. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2010. Т. 11. №4. С. 815 – 831.
28. **Sun L.**, Zhang S., Sun X.W. Effect of electric field strength of the length of anodized titania nanotube arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. V. 637. P. 6 – 12.
29. **Jaroenworarluck A.**, Regonini D., Bowen C.R. Nucleation and early growth of anodized TiO<sub>2</sub> film. *Journal of Materials Research*. 2008. V. 23. P. 2116 – 2124.
30. **Zhao J.**, Wang X., Chen R. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications*. 2005. V. 134. P. 705 – 710.
31. **Neupane M.P.**, Park S.J., Lee S.J., Kim K.A., Lee M.H., Bae T.S. Study of anodic oxide films of titanium fabricated by voltammetric technique in phosphate buffer media. *International Journal of Electrochemical Science*. 2009. V. 4. P. 197 – 207.
32. **Poznyak S.K.**, Talapin D.V., Kulak A.I. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. V. 579. P. 299 – 310.



33. **Peng X.**, Chen A. Aligned TiO<sub>2</sub> nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. *Journal of Materials Chemical*. 2004. V. 14. P. 2542 – 2548.
34. **Cargnello M.**, Gordon T.R., Murray C.B. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. P. 9319 – 9345.
35. **Gong D.**, Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*. 2001. V. 16. P. 3331 – 3334.
36. **Mor G.K.**, Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. A self-cleaning room temperature Titania-nanotube hydrogen gas sensor. *Sensor Letters*. 2003. V. 1. P. 42 – 46.
37. **Cai Q.**, Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self – Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *Journal of Materials Research*. 2005. V. 20. P. 230 – 236.
38. **Mor G.K.**, Shankar K., Varghese O.K., Grimes C.A. Photoelectrochemical properties of titania nanotubes. *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19. P. 2989 – 2996.
39. **Shimizu Y.**, Kuwano N., Hyodo T., Egashira M. High H<sub>2</sub> sensing performance of anodically oxidized TiO<sub>2</sub> film contacted with Pd. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002. V. 83. P. 195 – 201.
40. **Das S.**, Jayaraman V. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*. 2014. V. 66. P. 112 – 255.
41. **Zhang L.**, Yu W., Han C., Guo J., Zhang Q., Xie H. Large Scaled Synthesis of Heterostructured Electrospun TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanofibers with an Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. V. 164. P. 651 – 656.
42. **Gong J.**, Qiao H., Sigdel S., Elbohy H., Adhikari N., Zhou Z., Sumathy K., Wei Q., Qiao Q. Characteristics of SnO<sub>2</sub> nanofiber/TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite for dye-sensitized solar cells. *AIP Advances*. 2015. V. 5.
43. **Yin Y.**, Jin Z., Hou F., Wang X. Synthesis and Morphology of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Using Modified Glycerol-Based Electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. V. 90. P. 2384 – 2389.
44. **Seifried S.**, Wnterer M., Hanh H. Nanocrystalline Titania Films and Particles. *Chemical Vapor Deposition*. 2000. V. 6. P. 239 – 244.
45. **Preethi L.K.**, Mathews T., Nand M., Jha S.N., Gopinath C.S., Dash S. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO<sub>2</sub> nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 218. P. 9 – 19.
46. **Ding Z.**, Hu X., Lu G.Q., Yue P.-L., Greenfield P.F. Novel Silica Gel Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Synthesized by CVD Method. *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 6216 – 6222.
47. **Jang H.D.**, Kim S.-K. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor. *Materials Research Bulletin*. 2001. V. 36. P. 627 – 637.
48. **Li Y.-L.**, Ishigaki T. Synthesis and structural characterization of titanium oxides and composites by thermal plasma oxidation of titanium carbide. *Thin Solid Films*. 2002. V. 407. P. 79 – 85.
49. **Oh S.-M.**, Ishigaki T. Preparation of pure rutile and anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders using RF thermal plasma. *Thin Solid Films*. 2004. V. 457. P. 186 – 191.
50. **Wang X.H.**, Li J.-G., Kamiyama H., Katada M., Ohashi N., Moriyoshi Y., Ishigaki T. Pyrogenic Iron(III)-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized in RF Thermal Plasma: Phase Formation, Defect Structure, Band Gap and Magnetic Properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. P. 10982 – 10990.
51. **Grujic-Brojcin M.**, Scepanovic M.J., Dohcevic-Mitrovic Z.D., Hinic I., Matonic B., Stanisic G., Popovic Z.V. Infrared study of laser synthesized anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. V. 38. P. 1415 – 1420.
52. **Scepanovic M.**, Dohcevic-Mitrovic Z., Hinic I., Grujic-Brojcin M., Stanisic G., Popovic Z.V. Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders. *Materials Science Forum*. 2005. V. 494. P. 265 – 270.
53. **Wu J.-M.**, Shih H.C., Wu W.-T. Electron field emission from single crystalline TiO<sub>2</sub> nanowires prepared by thermal evaporation. *Chemical Physics Letters*. 2005. V. 413. P. 490 – 494.
54. **Wu J.-M.**, Shih H.C., Wu W.-T., Tseng Y.-K., Chen I.-C. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO<sub>2</sub> nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 2005. V. 281. P. 384 – 390.
55. **Xiang B.**, Zhang Y., Wang Z., Luo X.H., Zhu Y.W., Zhang H.Z., Yu D.P. Field-emission properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. V. 38. P. 1152 – 1155.
56. **Zhang H.**, Luo X., Xiang B., Yu D. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanocable Arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 14866 – 14869.
57. **Zhu S.**, Wang D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Renewable Energy Conversion and Storage*. 2017. V. 7, №27. P. 1 – 24.
58. **Fujishima A.**, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972. V. 238. P. 37 – 38.

59. Frank E. Osterloh. Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACSEnergyletters*. 2017. V. 2. P. 445 – 453.
60. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. 1999., СПб.: Изд. С.-Петербур. ун-та. – 304 с.
61. Соболева Н.М., Носович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29. № 2. С. 125 – 159.
62. Prasad G., Chandra Babu K.S., Srivastava O. Photocatalysis of TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. V. 148. P. 172 – 177.
63. Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана. *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. № 8. С. 27 – 34.
64. Бариляк А.Я., Бесага Х.С., Бобицький Я.В., Вахула Я. І. Нанопотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд). *Фізика і хімія твердо готіла*. 2009. Т. 10. № 3. С. 515 – 523.
65. Solmaz S.K. A., Birgul A., Ustun G.E., Yonor T. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Tehnology*. 2006. V. 122. P. 102 – 109.
66. Alam M.Z., Ahmad S., Malik A., Anmad M. Mutagenicity and genotoxicity of tannery effluents used for irrigation at Kanpur. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010. V. 73. P. 1620 – 1628.
67. Kusic H., Bozic A.L., Koprivanac N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. P. 380 – 387.
68. Nasuha N., Hameed B.H., Din. A.T.M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for removal of methylene blye. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 175. P. 126 – 132.
69. Wyckoff R.W. *Crystal Structures*. New York, John Wiley and Sons. 1963. P. 76 – 84.
70. Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-New photochemical processes. *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. P. 4428 – 4453.
71. Park J.-Y., Lee C., Jung K.W., Jung D. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2009. V. 30. P. 402 – 404.
72. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Visible light induces photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO<sub>2</sub> nanoparticles, synthesized via a novel route. *Dalton Transactions*. 2014. V. 43. P. 5526 – 5534.
73. Zhang W., Zou L., Wang L. Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 371. P. 1 – 9.
74. Venkatachalam N., Palanichamy M., Murugesan V. Sol – gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 273. P. 177 – 185.
75. Setiawati E., Kawano K. Stabilization of anatase phase in the rare earth Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 451. P. 293 – 296.
76. Fan X., Chen X., Zhu S., Li Z., Yu T., Ye J., Zhu Z. The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. V. 284. P. 155 – 160.
77. Ma Y.F., Zhang J.L., Tian B.Z., Chen F., Wang L.Z. Synthesis and characterization of thermally stable Sm, N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 182. P. 386 – 393.
78. Asilturk M., Sayikan F., Arpac E. Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. V. 203. P. 64 – 71.
79. Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Федорів В.Д., Коцюбинський В.О., Челядин В.Л., Підлужна А.Ю. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2006. Т. 7. № 4. С. 687 – 694.
80. Li H., Zhu B., Feng S., Zhang S., Huang W. Synthesis, characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes-supported MS (TiO<sub>2</sub>NTs@MS, M=Cd, Zn) and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. V. 180. P. 2136 – 2142.
81. Safari M., Talebi R., Rostami M.H., Nikazar M., Dadvar M. Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of reactive Orange 16. 2014. V. 12. P. 19 – 25.
82. Zhou M., Yu J., Cheng B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 137. P. 1838 – 1847.
83. Qu Y., Song S., Jing L., Luan Y., Fu H. Effects of the Co-addition of Zn<sup>2+</sup> and sodium dodecylbenzenesulfonate on photocatalytic activity and wetting performance of anatase. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 3177 – 3181.
84. Kerkez O., Boz I. Photo- (electro-) catalytic Activity of Cu<sup>2+</sup> - Modified TiO<sub>2</sub> Nanorod Array Thin Films under Visible Light Irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2014. V. 75. P. 611 – 618.
85. Umadevi M., Christy A.J. Optical, structural and morphological properties of silver nanoparticles and its influence on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. V. 111. P. 80 – 85.

86. **Liu R.**, Hu P., Chen S. Photocatalytic activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticle/ $\text{TiO}_2$  nanobelt heterostructures. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 9805 – 9809.
87. **Li X.**, Wang L., Lu X. Preparation of silver-modified  $\text{TiO}_2$  via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 177. P. 639 – 647.
88. **Yao Y.**, Zhao N., Feng J.J., Yao M.M., Li F. Photocatalytic activities of Ce or Co doped nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  composite films. *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 4735 – 4738.
89. **Xiao J.R.**, Peng T.Y., Li R., Peng Z.H., Yan C.H. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 1161 – 1170.
90. **Delgado N.A.R.**, Pinilla M.A.G., Trevino L.M., Reyes L.H., Mar J.L.G., Ramirez A.H. Solar photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  modified with  $\text{WO}_3$  on the degradation of an organophosphorus pesticide. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. V. 263. P. 36 – 44.
91. **Meksi M.**, Berhault G., Guillard C., Kochkar H. Design of  $\text{TiO}_2$  nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid. *Catalysis Communications*. 2015. V. 61. P. 107 – 111.
92. **Xiao Q.**, Si Z., Zhang J., Xiao C., Tan X. Photoinduced hydroxyl and photocatalytic activity of samarium-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 150. P. 62 – 67.
93. **Cao Y.**, Yu Y., Zhang P., Zhang L., He T., Cao Y. An enhanced visible-light photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  by nitrogen and nickel-chlorine modification. *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 104. P. 256 – 262.
94. **Chainarong S.**, Sikong L., Pavasupree S., Niyomwas S. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light. *Energy Procedia*. 2011. V. 9. P. 418 – 427.
95. **Guo Y.**, Zhang X.W., Weng W.H., Han G.R. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. P. 7117 – 7121.
96. **Jin R.**, Wu Z., Liu Y., Jiang B., Wang H. The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 329. P. 331 – 338.
97. **Behpour M.**, Atouf V. Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S,N-codoped  $\text{TiO}_2$  thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6595 – 6601.
98. **Guang Pu.**, Xue Yu., Guang Pu., Fen Xi. Preparation of N-doped nanosize  $\text{TiO}_2$  and spectral analysis. *English Abstract. Journal Article*. 2008. V. 28. P. 370 – 373.
99. **Liu G.**, Wang X., Chen Z., Chen H.M., Lu G.Q. Supercritical Preparation of a Highly Active S-doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalyst for Methylene Blue Mineralization. *Environmental Science and Technology*. 2007. V. 41. P. 4410 – 4414.
100. **Nishijima K.**, Kamai T., Murakami N., Tsubota T., Ohno T. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-doped  $\text{TiO}_2$  under Visible light. *International Journal of Photoenergy*. 2008. V. 3. P. 517 – 524.
101. **Mahmoodi N.M.**, Arami M., Zhang J. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 4754 – 4764.
102. **Dong F.**, Wang H., Sen G., Wu Z., Lee S.C. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped  $\text{TiO}_2/\text{PtCl}_4$  three-component nanojunction system for degradation of toluene in air. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 187. P. 509 – 516.
103. **Liu J.**, Liu L., Bai H., Wang Y., Sun D.D. Gram-scale production of graphene oxide- $\text{TiO}_2$  nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. 2011. V. 106. P. 76 – 82.
104. **Tian G.**, Fu H., Jing L., Tian C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with high crystallinity and large surface area. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 161. P. 1122 – 1130.
105. **Huang Y.**, Ho W., Lee S., Zhang L., Li G., Langmuir Y. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation. *The ACS journal of surfaces and colloids*. 2008. V. 24. P. 3510 – 3516.
106. **Moon S.C.**, Mametsuka H., Tabata S., Suzuli E. Photocatalytic production of hydrogen from water using  $\text{TiO}_2$  and B/ $\text{TiO}_2$ . *Catalysis Today*. 2000. V. 58. P. 125 – 132.
107. **Zhao W.**, Ma W.H., Chen C.C., Zhao J.C., Shuai Z.G. Efficient degradation of toxic organic pollutant with  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  under visible irradiation. *Journal of American Chemical Society*. 2004. V. 12. P. 4782 – 4783.
108. **Zhang X.-W.**, Lei L.-C. Development of supported boron-doping  $\text{TiO}_2$  catalysts by chemical vapor deposition. *Journal of Zhejiang University*. 2008. V. 1. P. 109 – 112.
109. **Donga F.**, Zhao W., Wu Z., Guo S. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by thermal decomposition. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 162. P. 763 – 770.

- 110. Sathish M.,** Viswanath R.P., Gopinath C.S. Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub>: characterization and photocatalytic performance under UV and visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. V. 11. P. 4084 – 4093.
- 111. Yu J.C.,** Ho W., Yu J., Yip J., Wong P.K., Zhao J. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental Science and Technology*. 2005. V. 39. P. 1175 – 1179.
- 112. Wei F.,** Ni L., Cui P. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 156. P. 135 – 140.
- 113. Ohno T.,** Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 265. P. 115 – 121.
- 114. Yu J.,** Liu S., Xiu Z., Yu W., Feng G. Synthesis of sulfur-doped TiO<sub>2</sub> by solvothermal method and visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys Compounds*. 2008. V. 471. P. 23 – 25.
- 115. Yang C.,** Gong C., Peng T., Deng K., Zan L. High photocatalytic degradation activity of the polyvinyl chloride (PVC)-vitamin C (VC)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film. 2010. V. 178. P. 152 – 156.
- 116. Li Z.,** Fang Y., Xu S. Squaraine dye sensitized TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters*. 2013. V. 93. P. 345 – 34.
- 117. Luo Q.,** Li X., Li X., Wang D., An J., Li X. Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile. *Catalysis Communication*. 2012. V. 26. P. 239 – 243.
- 118. Liu H.,** Zhou Y., Huang H., Feng Y. Phthalic acid modified TiO<sub>2</sub> and enhanced photocatalytic reduction activity for Cr(VI) in aqueous solution. *Desalination*. 2011. V. 278. P. 434 – 437.
- 119. Tran T.T.,** Sheng P., Huang C., Li J., Chen L., Yuan L., Grimes C.A., Cai Q. Synthesis and photocatalytic application of ternary Cu-Zn-S nanoparticle-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. 2012. V. 210. P. 425 – 431.
- 120. Cui B.,** Peng H., Xia H., Guo X., Guo H. Magnetically recoverable core-shell nanocomposites  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 103. P. 251 – 257.
- 121. Gordillo H.,** Gonzales V.R. Silver nanoparticles loaded on Cu-doped TiO<sub>2</sub> for the effective reduction of nitro-aromatic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 261. P. 53 – 59.
- 122. Wang J.,** Liu W., Li H., Wang H., Wang Z., Zhou W., Liu H. Preparation of cellulose fiber-TiO<sub>2</sub> nanobelt-silver nanoparticle hierarchically structured hybrid paper and its photocatalytic and antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 228. P. 272 – 280.
- 123. Ko S.,** Banerjee C.K., Sankar J. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite. *Composites Part B:Engineering*. 2011. V. 42. P. 579 – 583.
- 124. Zhou M.,** Yu J., Liu S., Zhai P., Jiang L. Effect of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films prepared by an EPD method. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 154. P. 1141 – 1148.
- 125. Zhang X.,** Lin S., Liao J., Pan N., Li D., Cao X., Li J. Uniform deposition of water-soluble CdS quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by cyclic voltammetric electrodeposition: Effectively prevent aggregation and enhance visible-light photocatalytic activity. *Electrochimica Acta*. 2013. V. 108. P. 296 – 303.
- 126. Gao K.,** Li S. Multi-modal TiO<sub>2</sub>-LaFeO<sub>3</sub> composite films with high photocatalytic activity and hydrophilicity. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6460 – 6464.
- 127. Deng L.,** Wang S., Liu D. Synthesis, characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic activity. *Catalysis Letters*. 2009. V. 129. P. 513 – 518.

**Рібун В. С.** – завідувач лабораторій кафедри хімії,

**Пенгрин М. М.** – студентка 3-го курсу кафедри хімії

**Савка Х. О.** – аспірантка кафедри хімії

**Тарасюк І. В.** – студентка 1-го курсу напряму хімічні технології

## НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

УДК 621.315.619

В. С. Рібун

### Навчальна програма хіміко-технологічного гуртка для позашкільних навчальних закладів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com)

Програма, яка розроблена для проведення позакласних занять з хімії, забезпечує практичну варіанту у засвоєнні хімії та сприяє подальшому скеруванню гуртківців до вибору професії, пов'язаної з хімією та суміжних спеціальностей.

**Ключові слова:** гуртківці, хімічні технології, аналіз якості.

Стаття поступила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020

#### Вступ

Багатогалузевий хімічний комплекс України складається з хімічної, нафтохімічної, хіміко-фармацевтичної промисловостей. Роль хімічного комплексу в економіці країни зумовлена дією таких чинників, як зростаюча потреба в нових матеріалах і речовинах, які не зустрічаються в природі або за властивостями перевершують природні аналоги, висока ефективність хімічних процесів і технологій, розширення сировинної бази тощо.

Актуальність даної програми пояснюється тим, що шкільний курс хімії є зорієнтований теоретично та демонстраційно, а не практично. Далеко не кожен школяр має нагоду залучитися до вивчення хімічних технологій та набувати навичок експериментальної роботи.

Отже, необхідно забезпечити школярам практичний характер вивчення хімічних процесів та технологій, які також можна використовувати і в повсякденному житті шляхом виготовлення продуктів для особистого користування.

Також слід познайомити учнів з сучасними інформаційними технологіями в галузі, адже майбутній спеціаліст XXI ст. повинен вміти користуватися програмним забезпеченням.

#### ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

**1. Хімічна технологія** – наука про найбільш економічні і екологічно доцільні експериментальні методи і засоби переробки природних матеріалів у продукти споживання і проміжні продукти. Технології забезпечуються певними процесами,

які неможливі без експериментальних досліджень та розробок.

Хімічна технологія неорганічних речовин включає переробку мінеральної сировини (крім металевих руд), отримання кислот, лугів, мінеральних добрив, тощо. Хімічна технологія органічних речовин включає переробку нафти, вугілля, природного газу та інших горючих копалин, харчові технології, отримання синтетичних полімерів, барвників, технологію косметичних лікарських засобів тощо.

**2. Сучасний світ є світом** хімічних технологій, без котрих людина вже не може обійтися в повсякденному житті. Тому метою програми є формування в учнів знань, вмінь, навичок та компетенцій у даній галузі.

Основні завдання полягають у формуванні таких компетентностей гуртківців:

**а) пізнавальної:** оволодіння знаннями, які необхідні для опанування хімічних технологій, а саме, - технології захисту металів, виготовлення біопалива, технології миловаріння, харчових хімічних технологій та технології косметичних засобів;

**б) практичної:** формування практичних вмінь та навичок роботи з хімічним обладнанням та приладами;

**в) творчої:** розвиток здібностей, науково-технічної уяви, фантазії, а також задоволення потреби особистості у творчій самореалізації шляхом планування та проведення хімічного експерименту;

г) **соціальної:** формування інтересу до технологій та позитивних якостей емоційно-вольової сфери (уважність, наполегливість, охайність, старанність у роботі та раціональність використання матеріалів);

г) **екологічної:** формування екологічно відповідальної особистості.

**3. Програма реалізується в гуртках** і розрахована на учнів 8-11 класів. Навчальна програма передбачає наявність певних знань гуртківців з таких освітніх галузей як «Хімія», «Біологія», «Фізика», «Математика», «Інформатика», тощо.

**4. Програмою передбачена** участь гуртківців у різних проектах, конкурсах та написання наукових робіт.

**5. Перевірка та оцінювання** знань, вмінь та навичок гуртківців здійснюється під час

виконання ними практичних робіт; теоретична частина - у формі тестування за основними розділами програми. Тести складає керівник гуртка за погодженням з дирекцією закладу. Також формами контролю можуть бути захист навчального проекту або науково-дослідної роботи.

**6. Результатом роботи гуртка** має стати отримання гуртківцями знань з основ хемічної технології, набуття практичних вмінь та досвіду відтворення наведених у навчальній програмі технологій, набуття навичок роботи з програмним забезпеченням в галузі та навичок науково-дослідницької роботи.

## ЗМІСТ ПРОГРАМИ

№	ТЕМА	КІЛЬКІСТЬ ГОДИН		
		Всього	Теоретичних	Практичних
1	Вступ	3	3	-
2	Інформаційні технології в галузі	9	3	6
3	Хімія та технологія миючих засобів	36	9	27
4	Харчові хемічні технології	27	12	15
5	Хімічна технологія парфумерно-косметичних засобів	24	9	15
6	Технологія біопалива	57	27	30
7	Види корозії металічних конструкцій та методи захисту від корозії	12	6	6
8	Технологія визначення якості атмосферного повітря. Сучасні методи фізико-хімічних досліджень повітря	12	6	6
9	Сучасні технології визначення якості води. Хімічні методи дослідження та очистки питної води	24	9	15
10	Екскурсії	9	9	-
11	Підсумкове заняття	3	3	-
	Всього	216	96	120

### 1. Вступ (3 год.)

Формування групи, обговорення програми роботи гуртка. Мета і завдання гуртка. Ознайомлення гуртківців з правилами техніки безпеки та поведінки в хімічній лабораторії. Демонстрація фільму про хемічні технології.

### 2. Інформаційні технології в галузі (9 год.)

Ознайомлення з деякими видами сучасного інформаційного забезпечення в галузі.

**Практична робота.** Побудова структурних формул за допомогою редактора ISISDraw. Освоєння програми ChemDraw та ChemLab.

### 3. Хімія та технологія миючих засобів (36 год.)

Мийні засоби, їх класифікація та застосування. Тверді мила. Рідкі мила. Шкідливий вплив синтетичних мийних засобів. Сировина для миловаріння: вищі жирні кислоти, жири природного та синтетичного походження, луѓи. Ефірні олії. Способи миловаріння. Холодний спосіб миловаріння. Гарячий спосіб миловаріння.

Ароматизатори, пігменти та наповнювачі. Посуд та обладнання для виготовлення мила.

**Практична робота.** Складання рецептури та розрахунок відсоткового співвідношення компонентів. Варіння твердого мила. Варіння рідкого мила.

#### 4. Харчові хемічні технології (27 год.)

Основні напрямки харчової хімії. Білки. Жири. Вуглеводи. Мінеральні речовини. Вітаміни. Емульгатори, стабілізатори, барвники. Додатки та їх нумерація згідно призначення. Технологія емульгування та виділення жирів. Технологія виділення білків. Основні способи фальсифікації продуктів та технології виявлення фальсифікату.

**Практична робота.** Виготовлення харчової емульсії. Виділення молочного жиру та виготовлення масла. Осадження білків з природних емульсій.

#### 5. Хемічна технологія парфумерно-косметичних засобів (24 год.)

Класифікація та призначення парфумерних засобів. Технологічний процес виробництва парфумерних виробів. Сировина для виготовлення косметичних товарів. Креми, їх види. Технологічна схема отримання емульсійних кремів.

**Практична робота.** Складання рецептури та розрахунок відсоткового співвідношення компонентів емульсійного крему для різних типів шкіри. Складання та виготовлення парфумерних композицій.

#### 6. Технологія біопалива (57 год.)

Загальна характеристика палив. Технологічний процес горіння палива. Сучасні тенденції в розробці та застосуванні присадок до моторних палив. Альтернативні моторні палива: рослинні олії, спирт, ефіри, азот, аміак, водень, вода тощо. Рослинні олії як моторне паливо. Технологія виготовлення біодизелю. Біоетанол. Технологія виготовлення бензиново-спиртових сумішей.

**Практична робота.** Лабораторна робота по виготовленню сумішевих олійно-дизельних палив, біодизельного палива, абсолютизації спирту, бензиново-етанольних сумішей та вивчення їх фізико-хімічних показників.

Науково-дослідна робота.

Побудова графічних залежностей за допомогою Microsoft Excel 2010. Створення презентації науково-дослідної роботи у PowerPoint.

#### 7. Види корозії металічних конструкцій та методи захисту від корозії (9 год.)

Руйнування металічних конструкцій, які не мають захисту і знаходяться на відкритому повітрі. Хімічна та електрохімічна корозія. Допустиме компонування металів та сплавів у конструкціях. Гальванічний ряд металів та сплавів.

Методи захисту від корозії. Найбільш поширені покриття - гальванічні та лакофарбові, їх переваги та недоліки.

**Практична робота.** Лабораторні роботи по визначенню швидкості корозії.

#### 8. Технологія визначення якості атмосферного повітря. Сучасні методи фізико-хімічних досліджень повітря (12 год.)

Склад атмосферного повітря. Джерела забруднення атмосфери. Промислові та транспортні викиди. Гранично-допустимі концентрації різних хімічних речовин в атмосфері. Способи визначення вмісту шкідливих речовин в атмосфері.

**Практична робота.** Оцінка забруднення повітря викидами транспорту: визначення інтенсивності руху транспорту шляхом підрахунку, визначення вмісту CO в забрудненому автомобільними викидами повітрі, оформлення результатів у таблицю. Вимірювання вмісту CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCOH за допомогою сучасних газоаналізаторів.

#### 9. Сучасні технології визначення якості води. Хімічні методи дослідження та очистки питної води (24 год.)

Основні джерела та види забруднення гідросфери. Хімічні методи аналізу питної води. Титриметрична аналіза визначення твердості води. Хімічна очистка стічних вод. Флотаційні та коагуляційні технології очистки. Біохімічне окислення, адсорбція мікроорганізмами, активний мул, каскад біологічних ставків.

Технології створення біоплато. Метод сорбційного очищення екологічними сорбентами: види адсорбентів.

**Практична робота.** Технологія очищення води за допомогою екобезпечних адсорбентів. Дослідження якості питної води на ХСК, БСК, кислотність та твердість.

#### 10. Експерсії (9 год.)

Експерсії в хімічні лабораторії підприємств та вищих навчальних закладів.

#### 11. Підсумкове заняття (3 год.)

Підведення підсумків роботи гуртка за рік.

#### ПРОГНОЗОВАНИЙ РЕЗУЛЬТАТ

##### Гуртківці повинні знати:

- основи безпеки життєдіяльності та правила поведіння в хімічній лабораторії;
- види корозії та основні способи захисту від неї;
- види різних покриттів та технологію їх нанесення;
- різновиди біопалив та технологію їх виготовлення;
- технологію миловаріння;
- основи харчових хемічних технологій;
- види косметичних засобів та способи їх виготовлення;
- основи роботи в програмах ChemLab, Microsoft Excel, PowerPoint.

##### Гуртківці повинні вміти:

- користуватися хімічним посудом та обладнанням;
- визначати швидкість корозії;

- виготовляти біодизель та визначати його фізико-хімічні властивості;
  - проводити самостійні дослідження
  - виражати результати досліджень у вигляді графіків та таблиць, використовуючи програму Microsoft Excel;
  - виготовляти мила, креми та деякі парфумерні композиції;
  - розраховувати відсоткові співвідношення компонентів;
  - виготовляти розчини різних концентрацій;
  - виготовляти харчові емульсії.
- ОРІЄНТОВАНИЙ ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ**
- хімічний посуд;
  - штативи;
  - нагрівачі – електроплитка, спиртівка;
  - сушильна шафа;
  - експрес газоаналізатори;
  - октано- та цетанометр;
  - магнітна мішалка;
  - холодильники;
  - дефлегматори;
  - термометри рідинні та атмосферні;
  - ваги;
  - центрифуга;
  - індикатори рН;
  - реактиви;
  - програмне забезпечення: ChemLab, Microsoft Excel.

### Літературні джерела інформації

1. **Блідар І. М.:** Посібник для формування нових знань і навичок щодо використання сучасних ІТ технологій. Перевернуте навчання. – Кіровоград, 2017.
2. **Башура О. Г.** та ін. Технологія косметичних засобів : підручник для студ. вищ. навч. закладів . - Х. : НФаУ ; Оригінал, 2017. - 552 с.
3. **Рібун В. С.,** Микитин І. М. Методичні вказівки до лабораторного практикуму «Аналіз нафти та нафтопродуктів». - ДВНЗ Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника. Івано – Франківськ, 2019.

Автор

**Рібун В. С.** – завідувач навчальних лабораторій кафедри хімії.



## НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

Р.К. Робітницький

### Елементи інформатики у процесі викладання хімії

Городківська середня загально-освітня школа I-III ст. №1 Крижопільського району  
Вінницької області

Стаття постуила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020

Формування навичок у застосуванні знань з хімії неможливе без розв'язування розрахункових задач. А тому погляди методистів і педагогів – практиків направлені на пошук шляхів оптимізації цього процесу. Одним з цих шляхів є алгоритмізація розв'язування задач.

Зазвичай автори пропонують алгоритм до задач кожного типу окремо у вигляді лінійної схеми. Такий підхід на початковому етапі навчання слід визнати доцільним, але після оволодіння певними навичками ці догматичні креслення аж ніяк не сприяють формуванню творчого мислення учнів.

Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій поруч з певними відмінностями мають багато спільного. Отже можлива схема розгалужених алгоритмічних приписів, за якою учень самостійно обирає необхідну послідовність дій, що приводить до вірного розв'язку, і фіксує її в умовній формі, не розв'язуючи самої задачі.

Запропонована схема дає можливість будувати алгоритм будь-яких обчислень за рівняннями хімічних реакцій і розв'язування за ними відповідні задачі (див. Таблицю).

В ромбах дано фрагмент умови задачі або умови, що виникла при її розв'язанні. Інформацію, що міститься в ромбах, слід розуміти як запитання, на яке можна дати відповідь «так» (+) або «ні» (-).

В прямокутниках записано те, що потрібно зробити на даному етапі розв'язування задачі. Ромби позначені цифрами, прямокутники – буквами. Решта умов і команд, що містяться в таблиці, зрозуміла фахівцям без пояснень.

**Розглянемо на конкретному прикладі як складається алгоритм розв'язування задачі.**

*Задача. При взаємодії фенолу масою 220г з натрій гідроксидом було отримано*

*натрій фенолят масою 232г. Обчислити масову частку виходу феноляту по відношенню до теоретичного.*

Після скороченого запису умови задачі учень аналізує зміст ромбу і йде по шляху +, аналіз ромбу 2 направляє учня по шляху -, далі виконується команда В, ромб 3 направляє думку по шляху +, ромб 4- по шляху +, далі виконується команда Д, ромб 5 -, виконується команда F, далі ромб 6+, команди К і L.

Все вищезазначене можна записати в одну стрічку:

1+, 2-, В (m-m), 3+, 4+, Д, 5-, F, 6+, К(m), L, кінець.

#### **Що це дає?**

Учень отримує картку, в якій умови 5-6 задач.

#### **Приклад картки**

**Завдання:** Користуючись схемою, складіть алгоритми розв'язування таких задач, задачу 4 розв'яжіть повністю.

Задача №1. Який об'єм карбон (IV) оксиду, що містить 10 об'ємних процентів азоту, потрібно пропустити через розчин кальцій гідроксиду для отримання кальцій карбонату масою 250г?

Задача №2. Який об'єм сульфур (IV) оксиду утворюється (н.у.) при спалюванні сірки масою 1кг?

Задача №3. До концентрованого розчину, що містить 140 г нітратної кислоти, добавили мідні ошурки масою 32г. Яка маса отриманого купрум (II) нітрату?

Задача №4. При випалюванні вапняку масою 100г утворився карбон (IV) оксид масою 40г. Знайдіть масову частку (в%) кальцій карбонату у цьому вапняку.

Задача №5. При каталітичному окисненні амоніаку масою 34 кг було отримано нітроген (II) оксид масою 54кг. Обчислити масову частку

(в%) нітроген (II) оксиду по відношенню до теоретичного.

Задача №6. Який об'єм амоніаку (н.у.) можна отримати з 214г амоній хлориду, якщо об'ємна частка виходу амоніаку від теоретичного можливого становить 95%?

Умовний запис алгоритмів цих задач має такий вигляд:

Задача 1. А, 1-, В(m-v), 3-, Д, 5-, F, 6+, K(V), кінець.

Задача 2. А, 1-, В(m-v), 3+, 4+, Д, 5-, F, 6+, K(V), кінець.

Задача 3. А, 1-, В(m- m), 3+, 4+, Д, 5-, 6-, Н, K(m), кінець.

Задача 4. А, 1+, 2-, В(m- m), 3+, 4+, Д, 5-, F, 6+, K(m), М, кінець.

Задача 5. А, 1+, 2-, В(m- m), 3+, 4+, Д, 5-, F, 6+, K(m), L, кінець.

Задача 6. А, 1+, 2-, В(m- v), 3+, 4+, Д, 5-, F, 6+, K(v), Т, кінець.

#### Таким чином:

- якщо учень вірно написав рівняння реакцій, склав алгоритм задач і одну задачу розв'язав повністю, то з високим ступенем достовірності можна твердити, що він вміє розв'язувати задачі запропонованих типів;

- збільшується число проаналізованих задач, виникає можливість у старших класах зблизити у просторі і часі задачі різних типів;

- зближення у просторі і часі дає можливість швидше помітити подібність і відмінність між різними типами задач;

- процес навчання стає більш ефективним внаслідок постійного і більш інтенсивного використання таких розумових дій як порівняння, аналіз, синтез, класифікація, абстрагування;

Адреса	Команда	Код	Коментування команди
00	П – х I	61	Виклик з реєстру I W міді в сплаві;
01	П – х 2	62	Виклик з реєстру 2 маси сплаву;
02	X	12	Множення, отримуємо масу міді в сплаві;
03	П – х - 2	62	Виклик з реєстру 2 маси сплаву;
04	---	14	Обмін інформацією між реєстрами «X» та «У»;
05	--	II	Віднімання, отримуємо масу алюмінію у сплаві;
06	П – х 3	63	Виклик з реєстру 3 стехіометричної маси алюмінію (V∅M за рівнянням реакції);
07	:	13	Ділення;

- обговорювана система примушує учня частіше звертатись до умови задачі і більш глибоко її осмислювати;

- за таблицею можна задати алгоритм розв'язування задачі або за відомим алгоритмом скласти умову задачі;

- користуючись даною таблицею, при належному розшифруванні команд (операторів) та переведенні алгоритмів на одну з машинних мов, можна скласти програму для програмованого мікрокалькулятора або комп'ютера.

**Звідси виникає можливість підготувати учнів до більш свідомого і конкретного сприймання шкільного курсу інформатики.**

Розглянемо останнє питання більш детально на прикладі складання програми розв'язування задачі за допомогою ПМК типу МК-61 або МК-52.

**Задача.** Скільки мл 40%-ного розчину натрій гідроксиду (густина 1,4г/см<sup>3</sup>) піде на реакцію з 85г сплаву алюмінію з міддю, в якому масова частка міді становить 4,7%?

Задача розв'язується у такій послідовності:

**А)** рівняння реакції:  $2Al + 2 NaOH + 6H_2O = 2 Na [Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

**Б)** алгоритм: А, 1-, В(m- m), 3-, С(m), Д, 5-, F, 6+, K(m), 7+, N, 8+, P, кінець.

**В)** вимагають обчислень команди: С, К, N, P.

**Г)** записуємо зміст кожної команди на вхідній мові програмованого мікрокалькулятора у тій послідовності, у якій команди йдуть в алгоритмі:

08	П – х 4	64	Виклик з реєстру 4 стехіометричної маси натрій гідроксиду (V∅M за рівнянням реакції);
09	X	12	Множення, отримуємо масу натрій гідроксиду;
10	П – х 5	65	Виклик з реєстру 5 (W натрій гідроксиду в розчині);
11	:	13	Ділення, отримуємо масу розчину натрій гідроксиду;
12	П – х 6	66	Виклик з реєстру 6 густини розчину натрій гідроксиду;
13	:	13	Ділення, отримуємо об'єм розчину натрій гідроксиду;
14	С/П	50	Зупинка програми, відповідь.

Д) вводимо дані умови задачі у операційні реєстри:

$W$  (міди в сплаві) = 0,047 x-II I;  $m$  (сплаву алюмінію з міддю) = 85г x-II 2;

$V_{\nu M}(\text{Al}) = 54$  x-II 3;  $V_{\nu M}(\text{NaOH}) = 80$  x-II 4 ;  $W$  (розчину NaOH) = 0,4 x-II 5;

$\rho$  (густина розчину NaOH) = 1,4 x II 6.

Е) в режимі програмування вводимо у ПМК складену нами програму, після натиснення клавіш АВТ., В/О, С/П отримуємо відповідь.

Автор:

Робітницький Ростислав Кузьмич – Городківська середня загально-освітня школа I-III ст. №1 Крижопільського району Вінницької області.

Інформація в прямокутниках за допомогою клавіатури вводиться у ПМК в автоматичному режимі.

Пропонована нами методика складання алгоритмів і програм для найпростішої обчислювальної техніки послідовна і доступна для учнів; вона оптимально поєднує різні форми розумових дій з відсутністю шаблону в роботі.

Автор

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

**Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:**

**На першій сторінці слід вказати:**

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

**Розширена анотація:** обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

**Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей**

*Анотації повинні бути:*

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структуровани (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

**Ключові слова:** їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**Текст:** папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та праве – 2 см, лівє – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (\*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

**Рівняння:** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

**Таблиці:** повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

**Рисунки:** приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.orj) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

**Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

**Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:**

**Книги:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

1. А. Анго, Математика для электро- и радиоинженеров (Наука, Москва, 1965).

**Журнали:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

*Приклад:*

2. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

**Матеріали конференцій:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

**Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.**

**До рукопису додаються:**

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

**Статті надсилаються за адресою:**

*Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»*

*Кафедра хімії*

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»*

*вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна*

*Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimiya>*

*E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com), [soltys86@gmail.com](mailto:soltys86@gmail.com)*

*Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.*

## ЗМІСТ

### ФІЗИКА І ХЕМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Е. О. Зміївська, Г. А. Ільчук, І. Є. Лопатинський, Ф. І. Цюпко, Н. А. Українець. Зміна оптичних параметрів тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ отриманих методом хімічного осадження.....	4
--	---

### ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

О.М. Хацевич, В.В. Хухра, І.Ю. Костів. Перероблення високомінералізованих розчинів калійних копалень Прикарпаття.....	11
---	----

### ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Ю. І. Андрусишин, Г.О. Сіренко. Структура, властивості та технологія твердих мастильних матеріалів (огляд.....	16
Н.В. Шмальцер, Г.О. Сіренко. Використання рослинних олій як мастильних матеріалів (огляд).....	23

### МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ

Г. О. Сіренко, Мартинюк М.І., Н.Л.Климкович, І.А.Мандзюк. Оптимізація технології і складу епоксидного компаунда.....	28
--	----

### ФІЗИКО-ХЕМІЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

О.В. Комашко., Г.О. Сіренко. Фізико-хімія та технологія полімерних композитних матеріалів (огляд і методологія.....	75
<sup>1</sup> Сіренко Г.О., <sup>1</sup> Мартинюк М.І., <sup>1</sup> Петраш Т.А., <sup>2</sup> Мандзюк І.А. Адсорбція компонентів епоксидного компаунда на наповнювачах.....	79

### НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

<sup>1</sup> В. С. Рібун, <sup>1</sup> М. М. Пенгрин, <sup>1</sup> Х. О. Савка, <sup>2</sup> І. В. Тарасюк. Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд).....	99
---	----

### НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

В. С. Рібун. Навчальна програма хіміко-технологічного гуртка для позашкільних навчальних закладів.....	116
Р.К. Робітницький. Елементи інформатики у процесі викладання хімії.....	120

<b>ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....</b>	<b>123</b>
---------------------------------	------------

**ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ  
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ  
ВИПУСК XXIV  
Січень 2020**

**HERALD  
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN  
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY  
NUMBER XXIV  
2020**

Підписано до друку 22.01.2020 р.  
Формат 60×84. Папір офсетний.  
Гарнітура «Times New Roman»  
Ум. друк. арк. 14,8.  
Замов. 50. Тираж 100 прим.

Друк:  
підприсець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128,  
м. Івано-Франківськ, 76000  
тел.: (0342)58-04-32, (050) 540 30 64  
e-mail: [gsm1502@ukr.net](mailto:gsm1502@ukr.net)

*Свідоцтво суб'єкта підприємницької діяльності  
Серія В01 № 585433 від 19.07.2002 р.*

