

Розраховані коефіцієнти дифузії ($7,0 \dots 7,6 \cdot 10^{-7}$ см²/с), сорбції ($1,9 \dots 2,3 \cdot 10^{-2}$ г/см³), проникності ($17,1 \dots 17,5 \cdot 10^{-9}$ г·см/(см²·с) хімічного реагенту (NaOH, H₂SO₄) у зразок свідчать про достатньо високу хімічну стійкість розроблених матеріалів у кислому і лужному середовищах.

Отже, композиції на основі ММА і прищеплених кополімерів ПВП-пр-ПММА або ПВП-пр-ПС відзначаються за кімнатної температури високою реакційною здатністю, яку можна регулювати природою полімерної матриці, введенням комономерів та наповнювачів завдяки впливу фізико-хімічних чинників на процес полімероутворення. Матеріали на основі розроблених композицій характеризуються малим вмістом залишкового мономера і достатньо високими такими експлуатаційними властивостями, як поверхнева твердість, теплостійкість, адгезія до підкладок різної природи. Тому розроблені матеріали можна використовувати в різноманітних галузях як компаунди, клеї, а також у стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонувальних лаків, захисних покриттів.

1. *Полимеры медицинского назначения / под ред. Сэнао Манабу.; пер. с япон. М.К. Овечкина, Н.Ф. Митрофановой. – М.: Медицина, 1981. – 248 с.* 2. *Гусев Д.В. Застосування азот- та азотсірковмісних сполук в анаеробних композиціях // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 4. – С.62–70.* 3. *Кардашов Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.* 4. *Синеоков А.П. Структурные акриловые клеи / А.П. Синеоков, З.С. Хамидулова, Д.А. Аронович // Пласт. массы. – 2006. – №2 – С. 52–56.* 5. *Хром`як У.В. Гетерофазна полімеризація метилметакрилату в присутності полімерної матриці / У.В. Хром`як, Ю.Я. Козут, В.Є. Левицький // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 305 – 309.* 6. *Хром`як У.В. Синтез і властивості клеєвих полімер-метилметакрилатних композицій / У.В. Хром`як, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2010. – № 4. – С. 109–115.*

УДК 678.746.222:746.523

А.В. Ганчо, А.С. Масюк, В.Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

МАТЕМАТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

© Ганчо А.В., Масюк А.С., Левицький В.Є., 2012

З використанням чотирифакторного ротатбельного планування процесу сумісного золь-гель переходу полівінілпіролідону та натрієвого рідкого скла оптимізовано технологічні параметри одержання полівінілпіролідон-силікатного нанокompозиту із заданим розміром частинок та вмістом ПВП.

Ключові слова: полімер-силікатний композит, технологія, полівінілпіролідон, золь-гель процес, організація, планування.

Using four factors rotatable planning of process compatible sol-gel transition of polyvinylpyrrolidone and sodium liquid glass is optimized technological parameters obtaining polyvinylpyrrolidone-silicate nanocomposite with a given particle size and content of PVP.

Key words: polymer-silicate composite, technology, polyvinylpyrrolidone, sol-gel process, organization, planning.

Вступ

Розроблення сучасних полімер-неорганічних нанокompозиційних матеріалів останніми роками набуває особливого значення, оскільки їм притаманний комплекс цінних експлуатаційних

властивостей. У зв'язку з цим пошук раціональних напрямів створення таких композитів є актуальним завданням.

Водночас розвиток сучасної науки і техніки пов'язаний зі створенням нових і постійним вдосконаленням відомих технологічних процесів. Основою їхнього розроблення та оптимізації є експеримент. Помітне підвищення ефективності експериментальних досліджень та інженерних розробок досягається використанням математичних методів планування експериментів. Математичне планування в процесі експерименту та під час оброблення одержаних результатів істотно скорочує терміни вирішення, знижує витрати на дослідження і підвищує якість результатів. При цьому під час вивчення будь-якого процесу експериментатор не має вичерпних даних про його механізм. Він може лише вказати параметри та умови перебігу процесу, і, можливо, вимоги до його результатів. Тому грамотне та раціональне планування експерименту і відповідне йому математичне оброблення результатів з використанням сучасних методів розрахунків та професійного математично-аналітичного програмного забезпечення дає змогу ефективно керувати як самими дослідженнями, так і їх результатами.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Як показали дослідження [1–3], спрямовані на встановлення параметрів одержання полівінілпіролідон-силікатних нанокompозитів за золь-гель технологією, виникає необхідність оптимізації процесу. Реалізація математичного підходу до знаходження моделі, яка б описувала такий золь-гель перехід, вбачається у чотирифакторному ротатабельному плануванні.

Під час планування експериментів переважно застосовують плани першого і другого порядків [4]. Оскільки план другого порядку дає змогу провести експеримент для знаходження рівняння регресії, що також містить другий ступінь факторів впливу, то його використання є доцільнішим, ніж план першого порядку. Зменшити кількість дослідів можна, скориставшись композиційним або послідовним планом, що розробили Бокс та Уїлсон [5, 6]. Реалізація такого математичного підходу дозволить цілеспрямовано прогнозувати вихід продукту з необхідними характеристиками за заданих вихідних параметрів.

Мета роботи

З використанням ротатабельного планування експерименту встановити вплив модуля рідкого скла (Na-PC), концентрації хлоридної кислоти, молекулярної маси та концентрації полівінілпіролідону (ПВП) на повноту одержання ПВП-силікатного нанокompозиту із заданим розміром частинок та вмістом ПВП і визначити оптимальні параметри процесу.

Результати досліджень та їх обговорення

У роботі виконано математичні розрахунки чотирифакторного експерименту при ротатабельному плануванні за допомогою програмування в середовищі математично-аналітичного пакета Mathcad версії 15.0.0.436 [7].

За двох факторів впливу, наприклад, залежно від молекулярної маси ПВП і модуля Na-PC, модель функції відгуку $y = f(x_1, x_2)$ другого порядку є поверхнею у вигляді циліндра, конуса, еліпса тощо. Водночас для більшої кількості факторів впливу математичний опис функції відгуку узагальнено матиме вигляд:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i,u=1}^k b_{iu} x_i x_u + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (1)$$
$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = b_i; \quad b_{iu} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_u} \right)_0; \quad b_{ii} = \left(\frac{\partial^2 f}{2 \partial x_i^2} \right)_0.$$

Це рівняння є розкладом ряду Тейлора невідомої функції відгуку в околиці точки з $x_i = x_{i0}$. Проте відповідно до специфіки золь-гель процесу одержання ПВП-силікатного нанокompозиту здійснюється обробка даних згідно з методом найменших квадратів.

Як відомо [5], раціональним підходом до проведення експерименту, зокрема золь-гель процесу, є застосування статистичних методів на усіх етапах дослідження. Такий експеримент вважають активним, і він здійснюється за допомогою планування. У межах золь-гель технології доцільне використання планів першого і другого порядків [5, 6]. Оскільки план другого порядку дає змогу провести експеримент для знаходження рівняння регресії, що також містить другий степінь факторів впливу:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i,u=1 \\ i \neq u}}^k b_{iu} x_i x_u + \dots, \quad (2)$$

то його використання є логічнішим, ніж використання плану першого порядку. Зменшити кількість дослідів, не скорочуючи найвагоміших факторів впливу одержання ПВП-силікатного нанокompозиту, можна, скориставшись так званим композиційним або послідовним планом. Так, при двох факторах (модуль Na-PC, молекулярна маса ПВП) модель функції відгуку другого порядку описується рівнянням у загальному вигляді:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (3)$$

Водночас, як встановлено [1–3], найсуттєвіше впливають на золь-гель процес одержання ПВП-силікатного нанокompозиту модулі Na-PC, концентрація хлоридної кислоти та ПВП в системі, молекулярна маса ПВП. Тому при k=4 факторах загальна кількість дослідів у матриці композиційного плану становитиме: $n = 2^k + 2 \cdot k + n_0$.

Величина «зіркового» плеча α та кількість дослідів у центрі плану n_0 залежить від вибраного виду композиційного плану, який у цьому випадку є планом другого порядку, а, враховуючи специфічний характер ротатабельного плану проведення золь-гель процесу, коефіцієнти рівняння регресії, їх значущість та дисперсія відомі й детально описані [4, 6].

Математичні розрахунки чотирифакторного експерименту при ротатабельному плануванні за допомогою пакета Mathcad [7] дали змогу визначити основні статистичні результати розрахунків, які зведені в таблицю (x_1 – модуль натрієвого рідкого скла (Na-PC); x_2 – об'ємна частка HCl у системі, %; x_3 – концентрація полівінілпіролідону (ПВП) у системі, осн.-моль/л; x_4 – молекулярна маса ПВП, г/моль; Y – функція відгуку, яка характеризує масу осадженого матеріалу із заданим розміром частинок ($D_{арл}=170-350$ нм, $d_c=10 \pm 2$ нм), г/л Na-PC)).

Статистичні результати центрального композиційного активного експерименту

Фактори впливу	Фізичні значення факторів впливу		Критерій Кохрена	Дисперсія відтворюваності	Критерій Фішера	Коефіцієнти регресії
	min	max				
x_0	-	-	0,089	27,603	3,059	286,152
x_1	1,60	3,25		13,834		45,858
x_2	2,0	28,0				21,651
x_3	0,01	0,4				21,044
x_4	28 000	360 000				-
x_2^2	-	-		12,673		-22,458
x_3^2	-	-				-117,637
x_4^2	-	-				-27,823
$x_2 \cdot x_3$	-	-				15,722

Як бачимо, критерій Фішера та дисперсія відтворюваності підтверджують, що розраховані коефіцієнти регресії адекватного описують поверхню відгуку.

Отже, на підставі статистичних результатів одержане рівняння регресії, що має вигляд:

$$Y = 286,152 + 45,858x_1 + 21,651x_2 + 21,044x_3 - 27,824x_4^2 - 22,458x_2^2 - 117,638x_3^2 - 24,901x_2x_3 \quad (4)$$

Це рівняння можна використати для знаходження оптимальних значень параметрів технологічного процесу сумісного осадження Na-PC і ПВП [4, 6]. Зважаючи на те, що фактори, які враховують вплив молекулярної маси ПВП та модуля рідкого скла, на практиці застосовують із чітко заданими значеннями, то доцільно розрахувати поверхні відгуку при фіксації цих факторів (крайові фактори). Для візуальної інтерпретації одержаних залежностей побудовано поверхні функції відгуку (рис. 1).

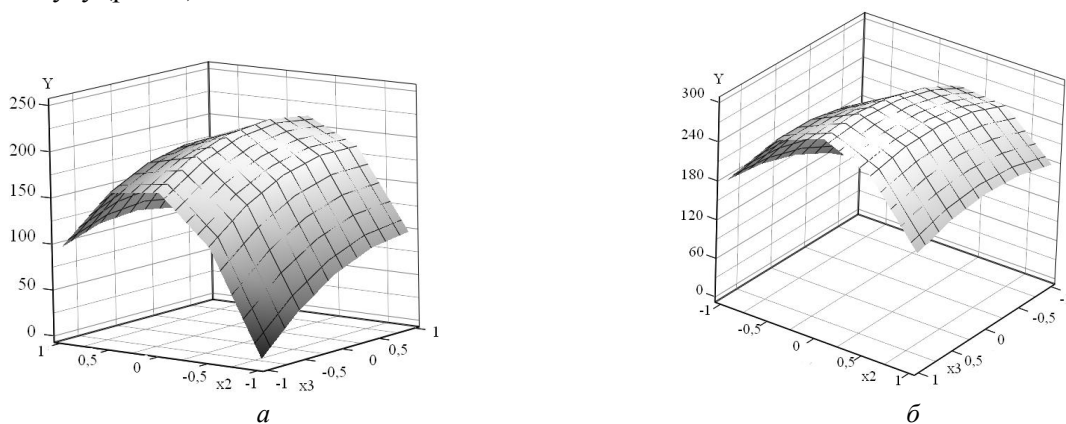


Рис. 1. Поверхні функції відгуку, одержані із безпосереднім використанням функції регресії для полімер-силікатних систем на основі ПВП з $MM_{ПВП} = 28\ 000$ (а) і $360\ 000$ (б) та Na-PC з модулем – 1,6 (а) і 3,25 (б)

Для оптимізації технологічних параметрів сумісного золь-гель переходу Na-PC і ПВП під впливом хлоридної кислоти наведено рівняння регресії у кодованих координатах (крайові фактори $MM = 28\ 000$ "-1", модуль Na-PC – 1,6 "-1") до канонічного вигляду і побудовано поверхню відгуку (рис. 2), що являє собою гіперболічний параболоїд. Переріз поверхні відгуку при $Y = \text{const}$ – гіпербола.

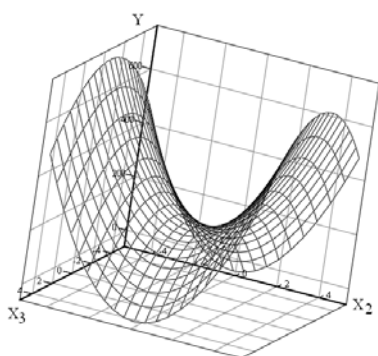


Рис. 2. Канонічна поверхня відгуку гіперболічного параболоїда

Для визначення оптимального значення функції відгуку, виходимо з мінімаксу по осі X_3 (коефіцієнт канонічної форми – додатний), при цьому $X_2 = 0$ [5, 6].

Отже, встановлено, що для одержання з максимальним виходом ПВП-силікатного композиту із заданим розміром частинок ($D_{агг} = 170\text{-}350$ нм, $d_p = 10 \pm 2$ нм) на основі Na-PC з модулем 3,25 та ПВП з $MM = 2,8 \cdot 10^4$ г/моль об'ємна частка HCl повинна становити $11,4 \pm 0,2$ %, а концентрація ПВП у системі – $0,27 \pm 0,03$ осн-моль/л, а для Na-PC з модулем 1,6 та ПВП $MM = 36 \cdot 10^4$ г/моль об'ємна частка HCl в системі – $18,7 \pm 0,3$ %, концентрація ПВП в системі – $0,31 \pm 0,02$ осн-моль/л.

Крім того, в межах отриманих результатів, з використанням методу градієнтного спуску для розв'язання системи регресійних рівнянь, запропоновано програмний алгоритм розрахунку, що дає змогу, ввівши початкові умови та відповідне значення функції відгуку, знаходити оптимальні фактори впливу за тих чи інших значень крайових факторів.

Висновки

Використання ротатбельного центрального композиційного планування дало змогу обґрунтувати оптимальні технологічні параметри процесу сумісного золь-гель переходу Na-PC та ПВП. Виявлено, що для одержання ПВП-силікатного композиту з максимальним виходом і з

заданими розміром частинок ($D_{\text{агл}} = 170\text{--}350$ нм, $d_c = 10 \pm 2$ нм) та вмістом ПВП (4,8–10 % мас.) необхідно ввести ПВП у Na-PC, а не в кислоту, з подальшим сумісним осадженням з водних розчинів під дією концентрованої хлоридної кислоти в діапазоні рН=2,5–6,8. Вміст HCl для Na-PC з модулем 1,6 та 3,25 становить 17–22 та 10–16 % відповідно, незалежно від молекулярної маси концентрація ПВП в розчині Na-PC – 0,2–0,3 осн.моль/л.

1. Ганчо А. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних нано-композиційних матеріалів / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – №6. – С.55–59. 2. Левицький В. Є. Особливості одержання полівінілпіролідон-силікатного модифікатора та його вплив на технологічні та експлуатаційні властивості поліпропілену / В. Є. Левицький, А. В. Ганчо, О. В. Суберляк // *Хімічна промисловість України*. – 2011. – № 5(106). – С.68–72. 3. Пат. 23467/11. Україна, МПК C08K 3/34 C01B 33/12 C01B 33/142 Спосіб одержання осаджених силікатів / Левицький В. Є., Ганчо А. В., Суберляк О. В.; заявник і власник патенту – Національний університет “Львівська політехніка”. – №а201009105; заявл. 20.07.2010; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 22. 4. Семенов С. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии (в 2-х томах) / С. А. Семенов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. – Т.2. – 212 с. 5. Спириг Н. А., Лавров В. В. Методы планирования и обработки инженерного эксперимента / Н. А. Спириг, В. В. Лавров; под общ. ред. Н. А. Спирина. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 257 с. 6. Важенін А. Н. Методы повышения эффективности механизированных производственных процессов по условиям их функционирования: учеб. пособие / А. Н. Важенін, А. В. Пасин. – М.: Академия, 2010. – 344 с. 7. *Mathcad 15.0. User's Guide* / [Edited by Parametric Technology Corporation]. – Needham: PTC, 2009. – 166 p.

УДК 678:544.023

Н.М. Баран, В.В. Красінський, О.М. Гриценко, В.М. Земке, Т.М. Бурча
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАМІДНИХ МЕМБРАН ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ СКЛАДУ ПОЛІМЕРНОЇ СУМІШІ

© Баран Н.М., Красінський В.В., Гриценко О.М., Земке В.М., Бурча Т.М., 2012

Методом математичного планування експерименту побудовано лінії рівних значень властивостей залежно від композиційного складу модифікованих полівінілпіролідон-поліамідних мембран та визначено коефіцієнти регресії, що передбачає розроблення процесу формування плівки з прогнозованими властивостями.

Ключові слова: поліамід, полівінілпіролідон, модифікація, мембрана.

Builded experiment lines of equal values of properties using method of mathematical planning depending on the composition of the modified polyamide membranes polyvinylpyrrolidone and determined regression coefficients, which involves the development process of film formation with predictable properties.

Key words: polyamide, polyvinylpyrrolidone, modification, membrane.

Вступ

Процеси з використанням полімерних плівок як мембран широко застосовують у різних галузях промисловості та охорони навколишнього середовища [1]. Особливо широко розвиваються дослідження, пов'язані з використанням мембран у медицині, фармакології та біотехнології.