

## РОЗРОБЛЕННЯ КЕРОВАНОГО ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ КОНКРЕТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ МАТЕМАТИЧНОГО ПЛАНУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО СКЛАДУ

© Красінський В.В., Шаповал Й.М., Пронюк Ю.І., 2010

За методом математичного планування побудовані лінії рівних значень властивостей залежно від композиційного складу модифікованих феноло-формальдегідних композицій та визначені коефіцієнти регресії, що передбачає розроблення процесу одержання матеріалу з прогнозованими властивостями.

The method of mathematical planning is build the lines of equal values of properties depending on the composition of the modified phenol-formaldehyde compositions and determined the regression coefficients, which includes developing the process of obtaining materials with predictable properties.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Розроблення технології одержання матеріалу полягає у створенні оптимального технологічного процесу формування виробів з керованими властивостями на основі використання даних про технологічні властивості вихідної сировини. Склад вихідної композиції спричиняє різнобічний вплив на властивості полімерів, що затруднює вибір співвідношення компонентів для його синтезу. У зв'язку з цим, склад вихідних композицій для отримання композицій з оптимальними для конкретного випадку властивостями знаходили за допомогою методу математичного планування експерименту, який значно зменшує частку експериментальних затрат [1]. У цьому випадку результатом досліджень є багатофакторна математична модель у вигляді поліному заданого степеня – рівняння регресії.

**Аналіз останніх досліджень.** Одержання нових видів феноло-формальдегідних полімерів має практичне значення. Їх застосовують як клейові матеріали, антикорозійні покриття і зв'язні для виготовлення прес-порошків. Розвиток галузі полімерних клеїв та захисних покриттів вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданим поєднанням властивостей, насамперед, з підвищеною адгезійною міцністю, водо- та хімістійкістю, термостійкістю.

Одним із напрямків вирішення цього питання є модифікація феноло-формальдегідних композицій з використанням епоксидіанової смоли ЕД-20 та полімерів N-вінільного ряду. Використання епоксидних сполук як модифікаторів для феноло-формальдегідних смол (ФФС) забезпечує комплексне покращання властивостей “зшитих” фенопластів, як внаслідок утворення додаткових просторових структур у резиті, так і наявності у ланцюгу полярних функційних груп. Серед полімерів N-вінільного ряду великий практичний інтерес становить полівінілпіролідон (ПВП). Цей полімер характеризується специфічною реакційною здатністю, широким діапазоном розчинності, яскраво вираженою здатністю до комплексоутворення і підвищеною адгезією до різноманітних підкладок завдяки наявності карбаматних груп [2].

У попередніх роботах [3–5] досліджували вплив ПВП на властивості модифікованих феноло-формальдегідних композицій. Клеї на основі такої композиції характеризуються високими фізико-механічними [3] та адгезійними властивостями [4, 5].

**Мета роботи.** На цьому етапі головним завданням було оптимізувати склад розробленої феноло-формальдегідної композиції конкретного призначення за допомогою математичного плану-

вання експерименту, визначити величини коефіцієнтів регресії та побудувати лінії рівних значень властивостей для регулювання складу композицій.

**Методики досліджень.** Математичне планування складу розроблених композицій здійснювали за методом симплекс-решіткового плану Шеффе згідно з методикою [1].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вивчали співвідношення полімерної суміші (ФФС, ЕД-20, ПВП) на властивості композицій. Співвідношення інших компонентів системи приймали постійним.

Під час вивчення властивостей суміші, що залежать тільки від трьох компонентів, факторний простір являє собою правильний двомірний симплекс – рівносторонній трикутник (рис. 1). Для системи виконується співвідношення:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1, \quad (1)$$

де  $X_i \geq 0$  – концентрація  $i$ -го компонента в суміші.

Вершини трикутника відповідають чистим речовинам, сторони – подвійним системам. Оптимізація здійснювалась для найважливіших властивостей композицій – адгезійної міцності при зсуві,  $\sigma_{zc}$  (МПа), теплостійкості за Віка,  $T_v$  (°C), гель-фракції,  $G$  (%).

Досліджувався не весь концентраційний трикутник, а тільки його локальна частина, що являє собою симплекс з вершинами  $A_1$  (100 % ФФС; 0 % ЕД-20; 0 % ПВП);  $A_2$  (50 % ФФС; 50 % ЕД-20; 0 % ПВП);  $A_3$  (95 % ФФС; 0 % ЕД-20; 5 % ПВП) (рис. 1).

Верхня межа вмісту ПВП (5 %) зумовлена технологічними ускладненнями – при більшому вмісті ПВП зростає тривалість приготування та вартість композиції, підвищується її в'язкість, погіршуються експлуатаційні властивості.

Вміст ЕД-20 понад 50 % різко збільшує вартість композиції порівняно з незначним покращанням властивостей.

Позначимо  $X_1$  – ФФС, %;  $X_2$  – ЕД-20, %;  $X_3$  – ПВП, %. Для того, щоб використати в цьому випадку плани, які використовуються для вивчення повних діаграм, перенумеруємо і приймаємо склади в вершинах  $A_i$  ( $X_1^{(i)}$ ,  $X_2^{(i)}$ ,  $X_3^{(i)}$ ), ( $i = 1, 2, 3$ ), за самостійні псевдокомпоненти  $Z_i$ , щоб для всієї області локального симплексу виконувалась умова

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1. \quad (2)$$

Планування експерименту здійснюється в системі координат псевдокомпонентів відносно нових змінних  $Z_1, Z_2, Z_3$ , що задовольняють цю умову.

Будуємо план експерименту. Значення  $Z_k^{(i)}$  ( $k, i = 1, 2, 3$ ) знаходимо, розв'язавши дві системи рівнянь:

$$\begin{aligned} X_1^{(1)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(1)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(1)} \cdot Z_1^{(3)} &= 1; \\ X_1^{(2)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(2)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(2)} \cdot Z_1^{(3)} &= 0; \\ X_1^{(3)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(3)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(3)} \cdot Z_1^{(3)} &= 0; \\ X_1^{(1)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(1)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(1)} \cdot Z_2^{(3)} &= 0; \\ X_1^{(2)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(2)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(2)} \cdot Z_2^{(3)} &= 1; \\ X_1^{(3)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(3)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(3)} \cdot Z_2^{(3)} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

і використовуючи співвідношення:

$$Z_3 = 1 - (Z_1 + Z_2), \quad (4)$$

де  $Z_k^{(i)}$  – вміст псевдокомпонента  $Z_k$  в вершинах вихідного симплексу;  $X_k^{(i)}$  – вміст  $k$ -го компонента в вершинах  $Z_i$  ( $A_i$ ).

За допомогою формул переведення координат

$$\begin{aligned} Z_1 &= Z_1^{(1)} + X_2 \cdot (Z_1^{(2)} - Z_1^{(1)}) + X_3 \cdot (Z_1^{(3)} - Z_1^{(1)}), \\ Z_2 &= Z_2^{(1)} + X_2 \cdot (Z_2^{(2)} - Z_2^{(1)}) + X_3 \cdot (Z_2^{(3)} - Z_2^{(1)}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$Z_3 = 1 - (Z_1 + Z_2) \quad (6)$$

з однієї системи в іншу, підставляючи вихідні значення:

$$\begin{aligned} X_1^{(1)} &= 1; & X_2^{(1)} &= 0; & X_3^{(1)} &= 0; \\ X_1^{(2)} &= 0,5; & X_2^{(2)} &= 0,5; & X_3^{(2)} &= 0; \\ X_1^{(3)} &= 0,95; & X_2^{(3)} &= 0; & X_3^{(3)} &= 0,05, \end{aligned}$$

і отримані значення  $Z_k^{(i)}$ :

$$\begin{aligned} Z_1^{(1)} &= 1; & Z_2^{(1)} &= 0; \\ Z_1^{(2)} &= -1; & Z_2^{(2)} &= 2; \\ Z_1^{(3)} &= -19; & Z_2^{(3)} &= 0, \end{aligned}$$

визначимо вирази для формул переходу:

$$Z_1 = 1 - 2X_2 - 20X_3; \quad (7)$$

$$Z_2 = 2X_2; \quad (8)$$

$$Z_3 = 20X_3. \quad (9)$$

Для отримання рівнянь регресії складаємо симплекс-решітковий план Шеффе відносно псевдокомпонентів  $Z_1, Z_2, Z_3$ . Використовуючи наведений поліном другого порядку для потрібної системи:

$$y' = \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2 + \beta_3 Z_3 + \beta_{12} Z_1 Z_2 + \beta_{13} Z_1 Z_3 + \beta_{23} Z_2 Z_3 \quad (10)$$

Мінімальна кількість експериментальних точок для визначення коефіцієнтів цього поліному становить:

$$C_{3+2-1}^2 = C_4^2 = 6 \quad (11)$$

Використані три рівні кожного з факторів: 0; -1/2; 1. Записавши координати точок симплексної решітки, отримаємо матрицю планування (табл. 1).

Таблиця 1

Матриця планування

№	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Y_{\text{експ}}$	№	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Y_{\text{експ}}$
1	1	0	0	$y_1$	4	1/2	1/2	0	$y_{12}$
2	0	1	0	$y_2$	5	1/2	0	1/2	$y_{23}$
3	0	0	1	$y_3$	6	0	1/2	1/2	$y_{13}$

Для отримання коефіцієнтів поліному послідовно підставлятимемо в рівняння поліному другого порядку координати всіх шести точок матриці планування.

Тоді отримаємо:

$$y_1 = \beta_1; \quad y_2 = \beta_2; \quad y_3 = \beta_3; \quad (12)$$

$$\beta_{13} = 4y_{13} - 2(y_1 + y_3); \quad (13)$$

$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2); \quad (14)$$

$$\beta_{23} = 4y_{23} - 2(y_2 + y_3). \quad (15)$$

Позначимо  $y'_1$  (МПа) – рівняння регресії адгезійної міцності від складу композиції,  $y'_2$  (°C) – рівняння регресії теплостійкості за Віка,  $y'_3$  (%) – рівняння регресії гель-фракції.

У табл. 2 наведені умови і результати дослідів у вигляді псевдокомпонент і в натуральному масштабі. Середні результати  $\sigma_{3с}$ , (МПа);  $T_b$ , (°C); G, (%) отримані за трьома паралельними дослідями. В якості контрольних точок використані досліди 7, 8, 9.

Розраховані коефіцієнти рівнянь регресії дають можливість вивести залежності:

для  $y'_1$ :

$$\beta_1 = 0,69; \quad \beta_2 = 7,53; \quad \beta_3 = 0,78; \quad \beta_{12} = 3,08; \quad \beta_{13} = 0,78; \quad \beta_{23} = 2,74.$$

$$\text{Тоді: } y'_1 = 0,69Z_1 + 7,53Z_2 + 0,78Z_3 + 3,08Z_1Z_2 + 0,78Z_1Z_3 + 2,74Z_2Z_3;$$

для  $y'_2$ :

$$\beta_1 = 75; \beta_2 = 130; \beta_3 = 80; \beta_{12} = 50; \beta_{13} = 30; \beta_{23} = 20.$$

$$\text{Тоді: } y'_2 = 75Z_1 + 130Z_2 + 80Z_3 + 50Z_1Z_2 + 30Z_1Z_3 + 20Z_2Z_3;$$

для  $y'_3$ :

$$\beta_1 = 1,65; \beta_2 = 99,9; \beta_3 = 1,80; \beta_{12} = 190,5; \beta_{13} = 1,3; \beta_{23} = 190,6.$$

$$\text{Тоді: } y'_3 = 1,65Z_1 + 99,9Z_2 + 1,80Z_3 + 190,5Z_1Z_2 + 1,3Z_1Z_3 + 190,6Z_2Z_3.$$

Перейдемо в одержаних рівняннях до натуральних величин. Отримаємо рівняння регресій в початкових змінних:

$$y_1 = 0,69 + 19,84X_2 + 17,4X_3 - 44,8X_2X_3 - 12,32X_2^2 - 312X_3^2; \quad (16)$$

$$y_2 = 75 + 210X_2 + 700X_3 - 2400X_2X_3 - 200X_2^2 - 12000X_3^2; \quad (17)$$

$$y_3 = 1,65 + 577,5X_2 + 29X_3 - 48X_2X_3 - 762X_2^2 - 520X_3^2. \quad (18)$$

Таблиця 2

**Умови і результати дослідів у вигляді псевдокомпонент і в натуральному масштабі**

№	Псевдокомпоненти			Натуральні змінні			$y'_{1\text{експ}}$	$y'_{2\text{експ}}$	$y'_{3\text{експ}}$
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$			
1	1	0	0	1	0	0	0,69	75	1,65
2	0	1	0	0,5	0,5	0	7,53	130	99,9
3	0	0	1	0,95	0	0,05	0,78	80	1,80
4	1/2	1/2	0	0,75	0,25	0	4,88	115	98,4
5	1/2	0	1/2	0,975	0	0,025	0,93	85	2,05
6	0	1/2	1/2	0,725	0,25	0,025	4,84	110	98,5
7	2/3	0	1/3	0,983	0	0,017	0,97	83	2,28
8	2/3	1/3	0	0,833	0,167	0	3,18	105	78,2
9	0	2/3	1/3	0,8	0,167	0,033	2,95	100	75,6

Для перевірки адекватності отриманих рівнянь були використані три точки (табл. 2). Для кожної контрольної точки знаходили t-співвідношення:

$$t = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{s_y^2 \sqrt{1 + \xi}}, \quad (19)$$

де  $\Delta y = |y_{\text{експ}} - y_{\text{розрах}}|$ ; n – кількість дослідів у кожній точці (n=3);  $s_y^2$  – дисперсія відтворюваності;

$$\xi = \sum_{i=1}^3 a_i^2 + \sum_{1 < i < j < 3} a_{ij}^2; a_i = x_i(2x_i - 1); a_{ij} = 4x_i x_j. \quad (20)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_u - \bar{y})^2}{m - 1}, \quad (21),$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{u=1}^m y_u}{m}, \quad (22)$$

де m – кількість паралельних точок.

При рівні значущості  $p = 1 - \beta = 1 - 0,95 = 0,05$ , де  $\beta$  – довірча ймовірність,  $\beta = 0,95$ , і числі ступенів вільності  $f = 6$   $t_{\text{табл}} = 2,45$ , тобто  $t_{\text{розрах}} < t_{\text{табл}}$ .

Отже, всі розраховані рівняння регресії є адекватними експерименту.

## Перевірка моделі на адекватність

№ досл.	$y_{\text{експ}}^{(1)}$	$y_1$	$\Delta y_1$	$S_{y^{(1)}}$	$y_{\text{експ}}^{(2)}$	$y_2$	$\Delta y_2$
7	0,97	<b>0,90</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	83	<b>83,43</b>	<b>0,43</b>
8	3,18	<b>3,66</b>	<b>0,48</b>	<b>1,18</b>	105	<b>104,49</b>	<b>0,51</b>
9	2,95	<b>3,64</b>	<b>0,69</b>	<b>1,22</b>	100	<b>101,30</b>	<b>1,30</b>

$S_{y^{(2)}}$	$y_{\text{експ}}^{(3)}$	$y_3$	$\Delta y_3$	$S_{y^{(3)}}$	$\xi$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$
<b>1,08</b>	2,28	<b>1,99</b>	<b>0,29</b>	<b>0,64</b>	<b>0,83</b>	<b>0,64</b>	<b>1,02</b>	<b>0,35</b>
<b>1,16</b>	78,2	<b>76,84</b>	<b>1,36</b>	<b>1,48</b>	<b>0,83</b>	<b>0,95</b>	<b>1,48</b>	<b>0,81</b>
<b>1,40</b>	75,6	<b>76,97</b>	<b>1,37</b>	<b>1,49</b>	<b>0,83</b>	<b>1,22</b>	<b>1,33</b>	<b>0,98</b>

Отримані рівняння дають можливість визначити такі властивості композиції, як адгезійну міцність при зсуві, теплостійкість за Віка, вихід гель-фракції при будь-якому складі вихідної композиції. Для розрахунку вищезазначених властивостей за відомими концентраціями використовувалась програма для ПК MathCad 14.0.

За проведеними розрахунками побудовані лінії рівних значень властивостей (рис. 2), що дозволить значно скоротити експериментальний пошук композиційних складів для одержання клейових матеріалів з наперед заданими властивостями.

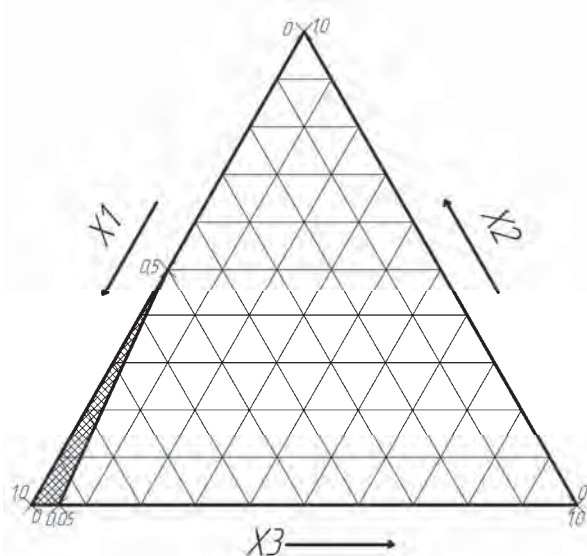


Рис. 1. Область дослідження властивостей композиції

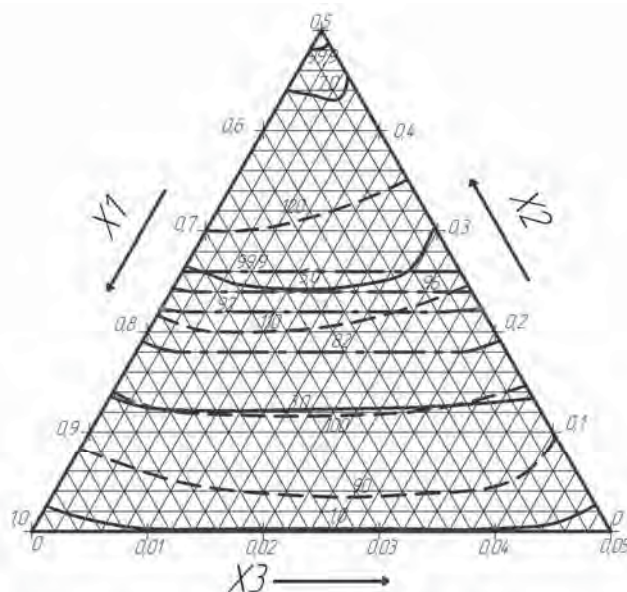


Рис. 2. Лінії рівних значень властивостей композиції:  
 $y_1$ , МПа (—);  $y_2$ , °C (---);  $y_3$ , % (-·-·-)

**Висновки.** За методом математичного планування виведені лінії рівних значень властивостей залежно від композиційного складу модифікованої епоксидною смолою та полівінілпіролідом феноло-формальдегідної смоли та визначені коефіцієнти регресії, що передбачає розроблення процесу з одержанням матеріалу конкретного призначення з прогнозованими властивостями.

1. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. – М.: Высш. шк., 1978. – 319 с. 2. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с. 3. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В. Особливості одержання модифікованих феноло-формальдегідних смол. Фізико-хімічні



властивості // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 2. – С. 45–48. 4. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В.. Клейові композиції на основі феноло-формальдегідних смол. Адгезійні властивості // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 6. – С. 36–38. 5. Красінський В.В., Шаповал Й.М. Дослідження механічних властивостей клеєвого шва на основі модифікованої полімерної складової // Вісн. Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика. – С. 311–314.

УДК 620.197

Т.В. Гуменецький, І.М. Зінь, Л.М. Білий, О.Р. Соколовський  
Національний університет “Львівська політехніка”  
кафедра хімічної технології і переробки пластмас

## ЗАХИСТ ЗАЛІЗОБЕТОНУ ВІД КОРОЗІЇ СИНЕРГІЧНОЮ СУМІШСЮ ІНГІБІТОРІВ

© Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М., Соколовський О.Р., 2010

Досліджено захисну дію неорганічних інгібіторів щодо корозії арматурної сталі в робочому середовищі, яке імітує умови експлуатації зістарених залізобетонних конструкцій. Встановлено, що найефективнішою є інгібувальна суміш на основі натрію молібдату та кальцію нітрату. Була розроблена нова ін'єкційна поліуретанова композиція, яка містила ці інгібітори. Імпедансні дослідження показали її високу захисну здатність.

It was studied a protective action of inorganic inhibitors concerning steel armature corrosion in working environment, which models exploitation conditions of aged reinforced concrete constructions. Inhibitors blend on basis of sodium molybdate and calcium nitrate has been found most effective. New injection polyurethane composition containing these inhibitors was developed and impedance investigation has shown its high protective ability.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Залізобетонні споруди поступово руйнуються під впливом вологого середовища. При цьому відбувається корозія сталеві арматури та розтріскування бетону [1]. На початку експлуатації водно-сольове середовище у бетоні має лужний характер, що сприяє пасивації поверхні сталеві арматури. Пізніше, внаслідок взаємодії бетону з вуглекислим газом та іншими кислими газами, показник рН цього середовища знижується і розпочинається процес корозії арматури (рис. 1). Крім того, у атмосфері, забрудненій викидами промислових підприємств, випадають слабкокислі опади [2], що додатково погіршує умови експлуатації залізобетонних конструкцій і пришвидшує їхню корозію та руйнування. На розтріскування бетонної матриці та її відшарування від арматури істотно впливає те, що продукти корозії заліза займають більший у 2–7 разів об'єм, ніж вихідний метал. Застосування інгібіторів може істотно зменшити корозію сталевих елементів та її негативний вплив на міцність залізобетонної конструкції [3].

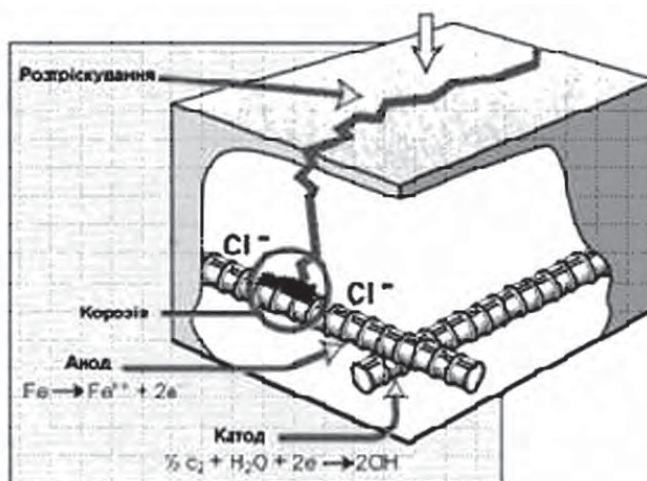


Рис. 1. Схема корозійного руйнування залізобетону