

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Резанова В.Г., Резанова Н.М.

**ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ**

Рекомендовано Вченою радою Київського національного
університету технологій та дизайну
(протокол № 2 від 23 вересня 2020 року)

Київ-2020

УДК 004.42:[544+001.894]

Рекомендовано Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну для широкого кола наукових працівників, викладачів і інженерів за спеціальностями, що пов'язані з інформаційними та хімічними технологіями (протокол № 2 від 23 вересня 2020 року)

Автори:

РЕЗАНОВА В.Г. – кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерних наук та технологій Київського національного університету технологій та дизайну;

РЕЗАНОВА Н.М. – лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник кафедри прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон Київського національного університету технологій та дизайну.

Рецензенти:

ОПАНАСЕНКО В.М. – лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, доктор технічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту кібернетики НАН України;

БЛОШЕНКО В.О. – доктор технічних наук, професор, Заслужений винахідник України, директор Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О.Галкіна НАН України;

ЧУПРИНКА В.І. – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну

Резанова В.Г., Резанова Н.М. Програмне забезпечення для дослідження полімерних систем. Монографія. – К.: АртЕк, 2020. – 358 с.

ISBN 978-617-7814-85-5

В монографії узагальнені експериментальні і теоретичні напрацювання авторів та описані розроблені математичні моделі і програмне забезпечення для досліджень в галузі розробки полімерних композитів з регульованими структурою та властивостями. Особливу увагу приділено створеному програмному забезпеченню для дослідження процесу утворення мікрофібрил дисперсної фази за течії багатокомпонентних полімерних дисперсій та візуалізації цього процесу, а також ПЗ для оптимізації складу три- і чотирикомпонентних систем.

Монографія призначена для викладачів, науковців, аспірантів спеціальності комп'ютерні науки та для широкого кола інженерів, які працюють в галузі досліджень і створення нових композиційних полімерних матеріалів. Книга також може бути корисна студентам старших курсів і аспірантам вказаних спеціальностей.

ISBN 978-617-7814-85-5

УДК 004.42:[544+001.894]

© В.Г. Резанова, 2020

© АртЕк, 2020

ВСТУП

Аналіз сучасного стану та перспектив галузі інформаційних і нанотехнологій свідчить, що активні наукові дослідження мають державні пріоритети у країн з найбільш розвинутою економікою. Впровадження їх результатів змінює світові тенденції розвитку в напрямку значного розширення можливостей широкого кола галузей економіки: хімії, фармацевтики, фармакології, будівництва, авіації, аеронавтики та космонавтики, енергетики, оборони, транспорту тощо.

Полімерні композиційні матеріали широко використовуються в багатьох сферах життєдіяльності, проте в останні роки попит на них різко виріс та розширились галузі застосування від побутових товарів (тканин, текстилю, трикотажу, упаковки, біомедичних продуктів) до високотехнологічної продукції (аерокосмічної і військової техніки). Це обумовлено тим, що композити з двома або більше окремими складовими, що структурно доповнюють один одного, мають унікальні характеристики, які відсутні в кожному окремому компоненті. Властивості композитів значною мірою визначаються природою полімерів та модифікуючих добавок (пластифікатори, компатибілізатори, наповнювачі або їх поєднання). Пріоритетна роль серед них належить полімерним нанокомпозитам, в яких принаймні один з компонентів має розміри від 1 до 100 нм. Використання речовин в наностані дозволяє ефективно вирішувати проблеми підвищення міцності, пружності, надання негорючості, унікальних триботехнічних, електричних,

магнітних, оптичних, сорбційних, антимікробних властивостей тощо. Як нанонаповнювачі широко використовуються шаруваті силікати, одно- і багат шарові вуглецеві нанотрубки, наночастинки металів та їх оксидів, вуглець, кремнеземи, детонаційні наноалмази, біфункціональні добавки тощо.

Технології, що пов'язані зі створенням, виробництвом, дослідженням властивостей та використанням структур і систем, розміри яких менші, ніж 10^{-9} метра, відносять до нанотехнологій. Їх метою є встановлення фундаментальних законів щодо нанорозмірних матеріалів, створення і використання структур та систем з новітніми властивостями і функціями. До недавнього часу розвиток нанотехнологій дещо відставав від досягнень інших проривних галузей, але на сьогодні вони стали одними із найбільш перспективних високих технологій 21-го століття [1,2]. Існує вже безліч прикладів комерційного застосування цих розробок, при цьому їх широке промислове виробництво стримується достатньо високою ціною речовин в наностані. Тому розробка доступних і недорогих методів одержання наноматеріалів є найбільш складною і актуальною задачею, що стоїть перед наукою та промисловістю.

Одним із пріоритетних напрямків розвитку нанотехнологій є модифікація полімерів (або їх сумішей) та створення виробів із покращеними заздалегідь заданими характеристиками шляхом введення в їх структуру нанодобавок різної хімічної природи, розміру та

конфігурації, про що свідчить значна кількість наукових статей та фундаментальних монографій [3-21]. Найбільш широко нанонаповнювачі використовуються для армування [8-12] та покращення механічних показників сумішей із вторинних полімерів [13-16]. При введенні нанорозмірних похідних вуглецю одержують композити з підвищеною електропровідністю [17,18], а вуглецеві нанотрубки забезпечують екранування від електромагнітних хвиль та розсіювання електростатичного заряду [3,4,8,10]. Поліефірні текстильні нитки, наповнені наночастинками оксидів металів, проявляють широкий антибактеріальний спектр по відношенню до патогенної флори, фотокаталітичну активність, захист від дії УФ-опромінення, антистатичні властивості, стійкість до стирання [19,20]. Модифікація волокон наночастинками оксидів титану і цинку надає виробам із них здатність самоочищатися подібно до листків рослин, крил комах тощо [21-23].

Нанонаповнювачі в розплавах термодинамічно несумісних сумішей полімерів відіграють подвійну роль. По-перше, вони надають композиційним матеріалам унікальні властивості, притаманні саме речовинам у наностані. По-друге, введення нанодобавок в розплав суміші полімерів дозволяє також регулювати їх характеристики за рахунок зміни типу структури, яку утворює один із полімерів (дисперсна фаза) в іншому (матричному). Так, переробкою розплавів сумішей полімерів одержують новий клас композитів, в яких компонент дисперсної фази *in situ* утворює мікро- або

нанофібрили в матриці [3-5,12,24-36]. Таким чином, структура композиційної плівки (або мононитки) являє собою суцільну фазу дисперсійного середовища, армовану тонкими струменями дисперсної фази. Композити з діаметрами волокон ($10\div 100$) мкм називаються мікрофібрилярними (MFC), а в діапазоні меншому за 100 нм – нанофібрилярними (NFC) [24]. Екстракцією із MFC та NFC матричного полімеру інертним розчинником одержують надтонкі волокна та нові волокнисті матеріали [3,25-36]. При цьому діаметр мікрофібрил значною мірою визначається реологічними характеристиками компонентів суміші та ступенем їх сумісності на межі поділу фаз. Вдосконалення мікрофібрилярної морфології (зменшення діаметрів фібрил та збільшення їх масової долі) може досягатися шляхом введення в суміш не тільки нанодобавок [12,27-29], але і інших спеціальних речовин – компатибілізаторів [30,31] або їх композицій з нанонаповнювачами [27,32,33]. Так, використання як компатибілізаторів кремнійорганічних рідин дозволяє реалізувати мікрофібрилярну структуру для співвідношень компонентів, що відносяться до області зміни фаз [30]. Додавання в розплав суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) вуглецевих нанотрубок [12], наночастинок (НЧ) кремнезему [27,28] або композиційних добавок на його основі [34,35] зумовлює вдосконалення мікроструктури та дозволяє отримати комплексні нитки із нанонаповнених ПП мікрофібрил, які мають високу питому поверхню, покращені механічні і гігієнічні показники. Використання срібловмісних добавок надає волокнам і фільтрувальним

матеріалам на їх основі бактерицидні властивості [35,36]. Одночасне введення в розплав суміші компатибілізатора і нанодобавки є більш ефективним, ніж окремих речовин, завдяки прояву їх синергічної дії [29,32,33].

Незважаючи на велику кількість експериментальних даних щодо впливу модифікуючих добавок на мікро- та макрореологічні характеристики багатокомпонентних полімерних систем та широке їх використання, науково обґрунтовані принципи створення матеріалів з заданим комплексом властивостей все ще відсутні. Встановлені закономірності і механізми, а також запропоновані теорії часто пояснюють лише окремі результати експериментальних досліджень. В останні роки активно проводяться роботи щодо визначення фізико-хімічних чинників, які впливають на реологічні властивості, процеси суміщення і сегрегації компонентів, формування мікрогетерогенної структури, особливості поєднання нано-, мікро- та макрофаз і їх взаємозв'язок з характеристиками композитів.

Проведення досліджень полімерних композицій потребує великої кількості багатofакторних експериментів (навіть без урахування паралельних дослідів). Це пов'язано зі значними затратами часу і матеріалів, оскільки вплив кожного фактора оцінюється окремо. Інколи число дослідів штучно скорочують шляхом зменшення об'єму досліджуваного факторного простору або числа рівнів варіювання параметрів. В обох випадках знижується ступінь надійності висновків, які ухвалюються за результатами експериментів.

Виходячи з цього, одним із шляхів, що дозволяє вести наукові дослідження прискореними темпами і знаходити рішення, максимально наближені до оптимальних з мінімальними витратами, є використання математичних методів планування і аналізу експериментів та створення програмного забезпечення для обробки одержаних результатів. Широкий спектр наукових досліджень щодо формування і вдосконалення мікрофібрилярної структури за течії розплаву суміші термодинамічно несумісних полімерів з використанням методів математичного моделювання було виконано у Київському національному університеті технологій та дизайну. На основі структурно-континуального підходу розроблена математична модель, яка дозволяє розраховувати величину деформації краплі полімеру дисперсної фази в залежності від зміни співвідношення в'язкостей, вмісту компонентів та міжфазного натягу [37-39]. За допомогою симплексно-гаткового та симплекс-центроїдного методів розроблено плани проведення експериментів в досліджуваній області факторного простору для три- і чотирикомпонентних гетерогенних систем. З метою оптимізації вмісту інгредієнтів та встановлення його взаємозв'язку з властивостями композицій створені математичні моделі у вигляді системи регресійних рівнянь. Для обробки результатів експериментів розроблено програмне забезпечення у середовищі Delphi [40-42].

Враховуючи все вищесказане, для підвищення ефективності досліджень фізико-хімічних закономірностей

процесів у багатокомпонентних полімерних системах та зменшення матеріальних і часових затрат обов'язковим і необхідним є залучення методів математичного моделювання і планування експериментів, а також створення програмного забезпечення для їх обробки.

РОЗДІЛ 1
НАНОНАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ
З РЕГУЛЬОВАНИМИ СТРУКТУРОЮ ТА
ВЛАСТИВОСТЯМИ

1.1. Нанонаповнювачі, їх класифікація, методи синтезу та властивості

1.1.1. Класифікація, особливості будови та властивостей речовин у наностані. Наука про наностан основана на дослідженні, розробці та модифікації об'єктів, які містять в своїй структурі компоненти з розмірами, меншими за 100 нанометрів хоча б в одному вимірі. Корінь «нано» грецького походження, слово nanos в перекладі – карлик, гном. Для кращої уяви про частинку в 1 нм (10^{-9} м) можна співставити розміри земної кулі та футбольного м'яча, бо саме так відносяться між собою м'яч та наночастинка. Ця галузь знань відносно нова. В своїй історії вона нараховує не більше сторіччя. Першим вченим, який використав нанорозмірний вимір у своїх роботах, прийнято вважати Альберта Ейнштейна, який у 1905 році теоретично довів, що розмір молекули цукру дорівнює одному нанометру. Ідею створення спеціальних приладів, здатних проникнути в глибину матерії до меж наносвіту, висунув видатний американський інженер-електрик, винахідник, фізик та філософ Никола Тесла, зокрема його розробки лягли в основу створення електронного мікроскопа.

Наноречовини за їх хімічною будовою розподіляються на два види: неорганічні та органічні

(вуглеводневі). Наночастинки (НЧ) на основі металу, оксиду/гідроксиду та перехідних металів відносяться до неорганічних, а на основі вуглецю та водню – до органічних. Похідні вуглецю (графен, вуглецеві нанотрубки і волокна, фулерени) часто виділяють в окремий клас завдяки широкому спектру застосувань та великій кількості досліджень.

Речовинам в наностані притаманні унікальні, принципово нові властивості. Особливість малих атомних агрегацій полягає в тому, що вони є проміжними між будовою та властивостями окремих атомів і масою (об'ємом) твердого тіла. Специфічність характеристик речовини в нанометровому масштабі і пов'язані з цим нові фізичні явища обумовлені тим, що розміри елементів структури нанооб'єктів лежать у діапазоні ($10^{-9} \div 10^{-7}$) м. Вони поведуться подібно хамелеонам: якщо розглядати їх як молекулу, то через свій порівняно великий розмір структурні елементи виявляють своєрідні квантові особливості поведінки, а як матеріали вони проявляють властивості, не притаманні більш крупним структурам (навіть розміром близько 1,0 мкм). Нанооб'єкти характеризуються складною внутрішньою організацією, здатністю до дуже щільного упакування, значними латеральними (побічними) взаємодіями тощо. Важливою особливістю речовин у наностані є надвисока питома поверхня (відношення площі поверхні до об'єму). Змінюючи розміри та форму наноструктур, їм можна надавати принципово нові функціональні характеристики [3-5,43-47].

При дослідженні нанооб'єктів використовується термін “наночастинки”, проте дотепер немає єдиної думки, що саме слід вважати нанорозміром. Іноді визначення наночастинок пов'язують не з їх геометричним розміром, а з проявом у них нових властивостей, відмінних від показників об'ємної фази. Вважається, що розмір НЧ дорівнює кореляційному радіусу того чи іншого фізичного явища (наприклад, довжині вільного пробігу електронів або фотонів і когерентності в надпровіднику, розміру магнітного домена або зародка твердої фази). У цьому випадку НЧ характеризуються квантоворозмірними ефектами, поява яких залежить як від природи речовин, так і від їх властивостей. Більшість дослідників вважають, що граничний (максимальний) розмір наночастинок відповідає 100 нм, хоча визнають, що ця величина є умовною і необхідна тільки для формальної класифікації. Розрізняють два типи наночастинок: кластери, або нанокристали, і власне НЧ. До першого типу відносять частинки упорядкованої будови розміром (1,0÷5,0) нм, що містять до 1000 атомів, до другого – НЧ розміром (5÷100) нм, які складаються з (10^3 ÷ 10^6) атомів. Проте, останнє визначення справедливе лише для ізотропних (сферичних) наночастинок, а нитковидні і пластинчасті частинки, що містять значно більше число атомів та мають один або два лінійних розміри, під це не підпадають, хоча за властивостями вони – типові наночастинки. Форма наповнювачів може бути як ізодіаметричною (кульки), так і анізодіаметричною (волокна, нанотрубки, пластинки). Для характеристики ступеня анізотропії

використовують геометричний параметр «фактор форми» (f), який визначається, як відношення найбільшого розміру частинки до найменшого. Теоретичні і експериментальні дослідження свідчать, що добавки з високим значенням f проявляють більший армуючий (зміцнюючий) ефект [48].

Світ навколо нас насичений великим різноманіттям природних наноб'єктів. В нанометровий діапазон величин потрапляє значна кількість природних та створених штучно матеріалів: частинки глиноземів, кремнеземів, алмазів, молекули полімерів, білків, амінокислот і ДНК, віруси (10÷160 нм), латекси (100÷1000 нм), наночастинки металів, оксидів, напівпровідників (1÷10 нм) тощо. Всі вони хоча б в одній площині мають розмір менший, ніж 100 нм. Реально межі нанорозмірів набагато ширші – від окремих атомів (0,1 нм) до їх конгломератів з розміром в одній або двох площинах $\leq 1,0$ мкм.

На сьогодні існують два принципово різних підходи щодо обробки речовини з метою отримання нановиробу необхідної структури – «зверху вниз» та «знизу нагору». Метод «зверху вниз» оснований на зменшенні розмірів фізичних тіл механічною чи іншою обробкою, аж до отримання об'єктів з нанометровими параметрами. Ідея «знизу нагору» полягає в тому, що утворення необхідної структури здійснюється безпосередньо з елементів «низького порядку» (атомів, молекул, структурних фрагментів біологічних клітин) шляхом їх розміщення та з'єднання в певній послідовності. Все різноманіття штучно створених наноструктур можна умовно поділити на такі

види: наночастинки, фулерени, наноплівки, нанотрубки, нанолуска, нановолокна, нанотканина та складні структури – біочіпи, нанороботи, нанодвигуни тощо [2,47]. Найпростіші наноконпоненти – це нанопорошки, тобто фрагменти речовини, подрібнені до нанорозмірного стану. Ці наноб'єкти можуть використовуватися як самостійний матеріал (спіканням чи пресуванням з них можна отримувати високоміцні вироби), а також як наповнювачі.

Сучасні нанотехнології беруть свій початок з винайдення в 1981 році тунельного мікроскопу, за допомогою якого з'явилась можливість побачити атомарний рівень будови речовини. Модернізація тунельного мікроскопу у 1986 році дозволила маніпулювати атомами та обробляти частинки розміром ($1 \div 100$) нм. Найближчими роками основні технологічні інновації будуть пов'язані з нанотехнологіями. Їх розробка і використання дозволять створити матеріальні об'єкти, які складатимуться із заданих хімічних елементів та характеризуватимуться комплексом необхідних властивостей. Нанотехнології докорінно змінюють рівень досягнень у багатьох галузях науки і техніки. Кількість опублікованих монографій, статей і патентів, а також об'єм фінансування досліджень щодо їх розробки в розвинених країнах світу в останні роки зростали експоненціально.

На сьогодні для модифікації властивостей полімерів та їх сумішей широко використовуються нанорозмірні похідні вуглецю, кремнеземи, глиноземи, наночастинки металів і оксидів різної хімічної природи тощо.

Досягнення успіхів у наукових дослідженнях та практичному використанні добавок у наностані значною мірою залежать від можливостей методів їх синтезу. При цьому однією з найважливіших проблем є синтез НЧ заданих розмірів та геометричної форми, які зберігають функціональну активність впродовж тривалого часу.

1.1.2. Нанорозмірні похідні вуглецю, їх структура та властивості. На сьогодні відомі різні форми вуглецю (фулерени, графен, наноалмази, одно- та багат шарові вуглецеві нанотрубки і нановолокна), які відрізняються за будовою та властивостями. Фулерени являють собою кулеподібні молекули, які складаються з 60, 70 та більше атомів вуглецю. Найбільш вивченим є фулерен C_{60} . Його поверхню складають 20 шестикутників та 12 п'ятикутників (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Комп'ютерна модель фулерену C_{60}

Молекули фулерену здатні легко приймати до шести електронів, утворюючи відповідні поліаніони. Вони можуть приєднувати значну кількість реагентів як зі збереженням складу C_{60} , так і з його розширенням, а також

утворювати різноманітні молекулярні комплекси. Фулерени можуть «усмоктувати» вільні радикали, утворюючи нові стабільні радикали [49].

Графен – це плівка із атомів вуглецю з товщиною стінки в один атом. Вона гнучка, міцна та проводить електричний струм. Морфологічними різновидами структур із графену є відомі два класи вуглецевих наноструктур: вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та вуглецеві нановолокна. На рис. 1.2 показані деякі можливі конструкції графенових шарів у нанотрубках та нановолокнах.

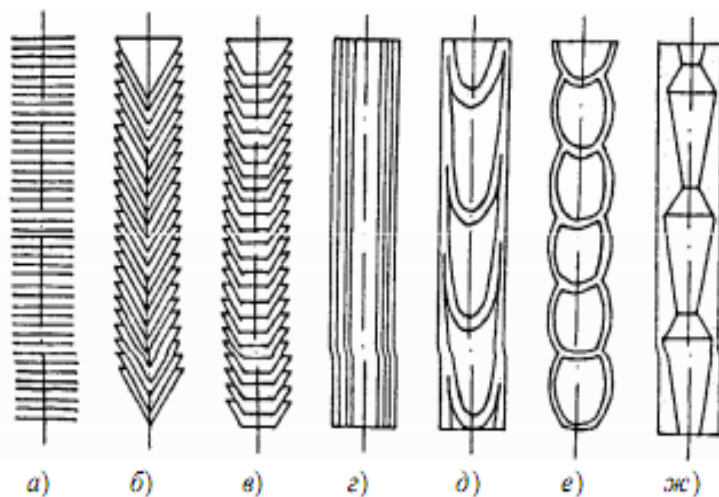


Рис. 1.2. Види конструкцій графенових шарів: нановолокно – а) стовпчик монет, б) ялинкові структури; нанотрубка – в) стовпчик чашок, г) російська матрешка, д) бамбукоподібна, е) із сферичним перерізом, ж) із полідричним перерізом

Вуглецеві нанотрубки вперше були виявлені в продуктах електродугового випаровування графіту в 1991 році. Вони являють собою порожнисті волокна (рис.1.3).

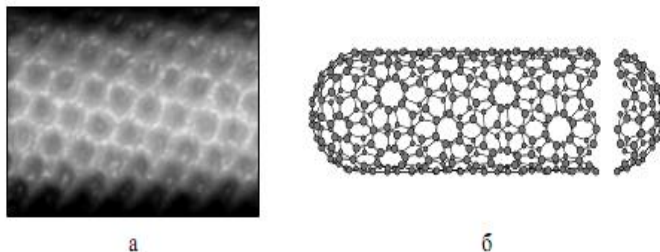


Рис. 1.3. Мікрофотографія ВНТ, отримана за допомогою скануючого тунельного мікроскопу (а), та схематичне зображення ВНТ (б)

Існує два типи вуглецевих нанотрубок – одно- та багат шарові, які відрізняються кількістю згорнутих шарів. Основним елементом одношарових ВНТ є згорнутий у циліндр графеновий лист (лист графіту моноатомної товщини) [8,50,51]. Діаметри одношарових ВНТ лежать у межах $(0,8 \div 5,0)$ нм, в основному $\sim (1,0 \div 2,0)$ нм, а довжина складає $(5 \div 500)$ мкм, найчастіше $\sim (10 \div 50)$ мкм. Вони можуть утворювати достатньо міцні молекулярні агрегати, у яких осі окремих одношарових трубок розташовуються паралельно одна до одної (їх називають пучками, пасмами, мотузками або джгутами). Одношарові ВНТ дуже схильні до агрегації, тому виникають проблеми при їх переробці. Багат шарові нанотрубки мають від 2-х до 50-ти коаксіальних порожнистих циліндрів різних діаметрів, утворених згорнутими графеновими шарами, які утримуються за

рахунок Ван-дер-Ваальсових сил. Багатшарові нанотрубки мають діаметр циліндрів (1÷50) нм і довжину (10÷50) нм. Вони набагато легше переробляються (змішуються з полімерною матрицею), ніж одношарові. Обидва типи бувають з відкритими і замкненими кінцями, тобто циліндри відповідної довжини мають на кінцях так звані «шапки». Кінцеві структури, які замикають трубочки, бувають різної форми, наприклад у вигляді половинки фулеренової структури (рис.1.4).

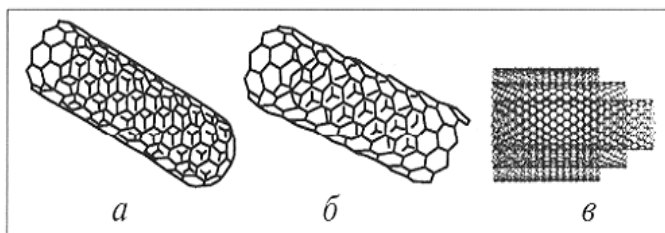


Рис. 1.4. Схематичне зображення замкненої з одного боку (а) і відкритої (б) одношарової вуглецевої нанотрубки та багатшарової нанотрубки (в)

Найпростіша модель ВНТ – це система коаксіальних циліндрів (так звана «російська матрешка»), розміщених один від одного на відстані 0,344 нм (рис.1.4 в), що є типовим для вуглецевих матеріалів з трубчатою структурою. Відомі складні конфігурації ВНТ, які відрізняються за структурою як поперечною, так і поздовжнього перетину (призматичні, сувоподібні, тощо). Вуглецеві нанотрубки можуть мати різну атомну структуру та властивості. Стінки ВНТ складені із

шестикутних циклів атомів вуглецю. При цьому гексагони можуть формувати замкнені цикли, де зв'язки С–С перпендикулярні до осі циліндра, або різного роду гелікоїдальні спіральні структури [8]. Вуглецеві нанотрубки формуються в процесі їх синтезу, але утворення різних типів структур можна пояснити віртуальним згортанням графітового листа в циліндр. На рис. 1.5 наведені приклади структур нанотрубок, які можна одержати шляхом згортання графенового листа навколо вектора, по-різному орієнтованого щодо базисних напрямків графітової площини. За умови, що вектор розміщується перпендикулярно до зв'язків С–С у вуглецевих шестикутниках, сформована структура називається крісловою (рис. 1.5а). Трубки, зображені на рис. 1.5б і 1.5в, мають зигзагову та хиральну структури відповідно; вони утворюються згортанням навколо інших орієнтацій вектора відносно графенового листа.

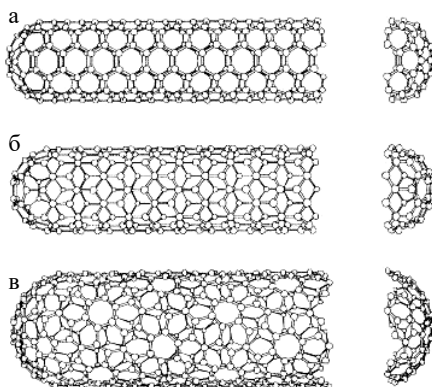


Рис. 1.5. Схематичне зображення одношарових вуглецевих нанотрубок з різною структурою: крішлова (а), зигзагова (б) та хиральна (в)

При цьому для трубок хиральної структури є характерним спіральний ряд атомів вуглецю.

Вуглецеві нанотрубки отримують різними способами: лазерним випаровуванням в середовищі аргону за температури (Т) 1200 °С, піролізом метану за Т = 1100 °С, дуговим способом, каталітичним піролізом бензолу, піролізом толуолу, електрохімічним синтезом, піролізом полі-п-фениленвінілену з використанням так званого самоскладання [8,50,51]. Діаметр, довжина, структура ВНТ, наявність домішок значною мірою залежать від умов проведення процесу їх синтезу – напруги, температури, тиску, виду вуглеводневої сировини та каталізатора, складу графітових прутів тощо. Так, лазерним випаровуванням одержують нанотрубки діаметром (10-20) нм і довжиною 100 мкм. Методом вуглецевої дуги з використанням каталізаторів (кобальту, нікеля або заліза) отримують одношарові ВНТ, а без каталізаторів – багатошарові нанотрубки. Електродуговий метод забезпечує утворення одношарових нанотрубок діаметром (1-5) нм і довжиною близько 1,0 мкм. На сьогодні найбільш перспективним для створення промислового виробництва нанотрубок є хімічний піроліз із парової фази, який полягає в розкладанні газоподібного вуглеводню з утворенням вільних атомів вуглецю. Метод дозволяє отримувати ВНТ практично без домішок інших форм вуглецю (з чистотою більшою за 98 %), завдяки чому виключити стадії очищення нанотрубок (обробка кислотою за підвищених температур, відпал тощо) та значно знизити вартість продукту.

Вуглецевим нанотрубкам притаманний комплекс унікальних механічних, теплофізичних, хімічних та електричних властивостей. Перераховані характеристики суттєво залежать від методу їх синтезу. Найбільш цікава властивість вуглецевих нанотрубок полягає в тому, що вони можуть бути металічними або напівпровідниками в залежності від їх діаметра і структури. В результаті синтезу, як правило, утворюється суміш трубок, дві третини яких мають властивості напівпровідників і одна третина – металічні. Останні трубки мають кріслову структуру. У металічному стані електропровідність ВНТ є надвисокою: вони можуть пропускати мільярд ампер на квадратний сантиметр. Для прикладу, мідна проволока виходить із ладу (плавиться) при мільйоні ампер на квадратний сантиметр. Однією із причин високої провідності вуглецевих нанотрубок є мінімальна кількість дефектів, які викликають розсіювання електронів, а значить і дуже низький опір. Тому велика напруга розігріває ВНТ в значно меншій мірі, ніж мідний провід. Цьому також сприяє висока теплопровідність нанотрубок. Вона майже вдвічі перевищує цей показник для алмазу, тобто ВНТ є дуже хорошими провідниками тепла: коефіцієнт теплопровідності вздовж осі досягає 5500 Вт/м·К (для порівняння: у кремнію – 150 Вт/м·К, у міді – 400 Вт/м·К).

Важливою властивістю матеріалів є магнітоопір, тобто залежність електроопору речовини при накладанні постійного магнітного поля. Вуглецеві нанотрубки за низьких температур проявляють від'ємний

магніторезистивний ефект, оскільки опір зменшується при збільшенні магнітного поля. При цьому обернена величина – провідність, зростає. Такий ефект є наслідком того, що прикладене до трубки магнітне поле призводить до появи нових енергетичних рівнів електронів, пов'язаних з їх спіральним рухом в полі. Для нанотрубок ці рівні (так звані рівні Ландау) наближаються до найвищого із заповнених рівнів (рівня Фермі) [8,50].

Вуглецеві нанотрубки також мають рекордні значення міцності та пружності. Міцність при розтягненні одношарових ВНТ складає 45 ГПа, в той час як сталі сплави руйнуються при навантаженні у 2 ГПа, тобто ВНТ приблизно в 20 разів міцніші за сталь. Багатошарові нанотрубки мають кращі, ніж у сталі, механічні характеристики, проте вони не такі високі, як у одношарових. Наприклад, багатошарова ВНТ з діаметром 200 нм має межу міцності 7 ГПа і модуль Юнга 0,6 ТПа. Характеристикою пружності матеріалу є величина модуля Юнга: чим більше його значення, тим менш податливий матеріал. Так, модуль Юнга у сталі – 0,21 ТПа, що приблизно в 30 тисяч разів більше, ніж у резини. Модуль пружності при розтягненні одношарових нанотрубок складає (1,28÷1,80) ТПа, що у 10 разів вище, ніж у сталі. Пружність багатошарових ВНТ може досягати 5000 ГПа. Концентричне розташування базових графітових площин в нанотрубках надає їм надзвичайну жорсткість і високу стійкість до стискання, тобто можна було передбачити, що вони мають бути жорсткими і важко згинатися. Проте це не зовсім так. Завдяки малій дефектності поліциклічної

структури в шарах, а також здатності до деформації гексагональних вуглецевих циклів трубки, маючи високу жорсткість на розтяг, здатні до значних деформацій при згині. Вуглецева нанотрубка є дуже пружною: вона гнеться як соломину, але не ламається і може розпрямитися без ушкоджень. Це пов'язане з тим, що товщина її стінки складає всього один атом і не має структурних дефектів. Крім того, вони не ламаються тому, що вуглецеві кільця стінок мають вигляд майже правильних шестикутників, які при згинанні змінюють свою структуру, але не руйнуються.

Вуглецеві нанотрубки характеризуються також дуже високою твердістю та корозійною стійкістю, вони не розчиняються ні в «царській горілці», ні в концентрованих лужних розчинах. Велика питома поверхня нанотрубок ($500\div 1500 \text{ м}^2/\text{г}$) забезпечує їм значну адсорбційну здатність. Вони ефективно поглинають сірководень, діоксин сірки, меркаптани, дісульфіди, діоксини, хлор, фтор, аміак тощо. Так, наприклад, їх адсорбційна ємність по аміаку складає ($10\text{-}16 \text{ см}^3/\text{г}$). Крім того, вуглецеві нанотрубки проявляють значну антибактеріальну дію по відношенню до ряду штамів мікроорганізмів (*E.coli* та *B. Subtilis*) [52,53]. Властивості ВНТ можна модифікувати шляхом введення в середину трубок наночастинок металів та їх оксидів, а поверхню активувати функціональними групами [8,50,51].

1.1.3. Наночастинки металів та їх оксидів.

Унікальні властивості металів та їх оксидів у наностані (оптичні, електричні, каталітичні, антимікробні)

відкривають широкі можливості для створення нових полімерних матеріалів. Металеві наночастинки складаються лише з одного елемента. Вони існують як окремі атоми або їх скупчення. Наприклад, частинки золота і срібла можуть утворювати різні нанокластерні форми: Au_8 , $Au_{11}...Ag_{25}$ з характерними електронними переходами. На сьогодні синтезовані наночастинки Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Re, Ru, Zn, Co, Al, Cd, Pb, Fe і Ni. Крім того, металеві НЧ можуть бути біметалічними (Pt – Pd, Cu – Ni), які часто існують як оболонки або сплави. Біметалічні наночастинки є більш ефективними, ніж однометалеві. Металеві наночастинки виробляються у вигляді колоїдних розчинів або твердих частинок методами біологічного, гідротермального або мікрохвильового синтезу.

Наночастинки металів та їх оксидів за типом морфології поділяються на НЧ з низькою та високою анізотропією. Наноструктури з низькою анізотропією включають наносфери, нанокуби, нанопіраміди, наногеліки, а з високою анізотропією – нанозігзаги, нанотрубки, наноструктури, наностовпи. Зображення різних геометричних форм нанорозмірних структур, одержаних методом скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, наведені на рис.1.6 [2].

Серед великої кількості металів особливе місце займає срібло. Завдяки своїй розвиненій поверхні його наночастинки мають антибактеріальну дію вищу, ніж у вигляді іонів Ag^+ . За невеликих концентрацій НЧ срібла нешкідливі для людських клітин, проте вбивають

більшість бактерій і вірусів, тому використовується для знезараження води, їжі в побуті та боротьби з інфекціями.

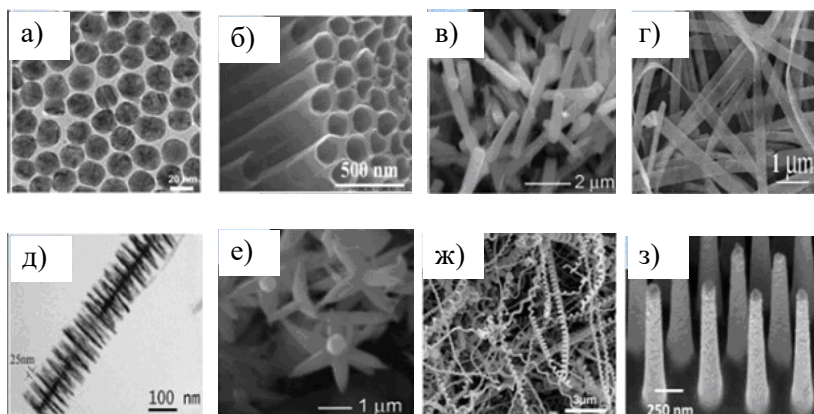


Рис. 1.6. Електронні мікрофотографії різних речовин у наностані: а) масив наночастинок Au, б) нанотрубки TiO_2 , в) наностержні ZnO , г) наносмужки Ag, д) розгалужені структури-дендрити SiC, е) наноквітки ZnO , ж) нанозмійки C, з) наностовпи Si з шарами SiO_2

На сьогодні немає відомостей про те, що мікроорганізми в процесі мутацій здатні виробляти резистентність до срібла (крім тих випадків, коли вона існує *a priori*).

Існує багато методів синтезу наночастинок срібла, які можна поділити на традиційні та нетрадиційні [54]. Серед традиційних методів найбільш відомими є цитратний та боргідринний, які основані на відновленні іонів срібла з розчинів його солей. Вони дозволяють одержати НЧ сферичної форми з діаметрами від 1,0 до 20,0 нм. Вказані традиційні методи отримання НЧ срібла мають суттєвий недолік – необхідність використання поверхнево-активних речовин і стабілізаторів в процесі

синтезу та неможливість повної очистки поверхні наночастинок від них. Між тим, в більшості галузей застосування НЧ срібла (мікроелектроніка, медицина, спектроскопія, каталіз тощо) неприпустима наявність навіть найменших домішок. Завдання отримання хімічно чистих НЧ благородних металів є важливою проблемою, яка частково вирішується нетрадиційними методами. До них відносяться метод лазерної абляції масивних зразків металічного срібла в рідких середовищах або мікрочастинок в аерозолях та електроконденсаційний метод Сведберга (безпосереднє випаровування атомарного срібла у вакуумі) [55,56].

Поряд зі сріблом для створення біологічно-активних матеріалів використовуються зокрема також мідь і залізо в наностані. Наночастинки міді синтезують у вигляді ланцюгів, кілець або тримірних решіток. Їх бактерицидна дія у (4÷5) разів слабша, ніж у срібла, проте взяті разом ці метали багатократно підсилюють властивості один одного [54,57].

Залізо в наностані має значну кількість показників, які відрізняють цей біоматеріал від мікроскопічного заліза. По-перше, вони проявляють підвищену хімічну реактивність; по-друге, НЧ мають унікальні суперпарамагнітні властивості, тому їх називають суперпарамагнітними наночастинками заліза. Оскільки нанозалізо легко окислюється, воно, зазвичай, застосовується у вигляді НЧ оксиду заліза. Останні широко використовують в медицині: для контрастного підсилення при магнітно-резонансній томографії, магнітно-рідинної

гіпертермії, для доставки лікарських засобів, в клітинній сепарації, при відновленні тканин, детоксикації біологічних рідин тощо. Найбільш поширеним методом одержання НЧ оксиду заліза є синтез за допомогою методу співосадження солей заліза у лужному середовищі та шляхом електронно-променевого випарювання у вакуумі [58].

Відомо, що бактерицидні, каталітичні, оптичні та інші властивості нанорозмірних об'єктів значною мірою визначаються їх розмірами та геометричною формою. На сьогодні метали і їх оксиди одержують у вигляді плоских (трикутники, п'яти- і шестикутники, круглі пластинки) та об'ємних (тетраедри, куби, призми, стержні, проволоки) нанооб'єктів [59]. Так, відновленням іонів Ag^+ олігопептидами синтезують сферичні, трикутні і гексагональні структури срібла розміром (60÷150) нм. Термодинамічно найбільш стійка форма частинок – це мінімальна поверхня при даному об'ємі. Якщо реакція відновлення іонів срібла відбувається в умовах термодинамічного контролю, то саме сфери є основним продуктом. В ході синтезу досить складно реалізувати умови для утворення НЧ несферичної форми.

Бактерицидний ефект сферичних НЧ срібла зростає зі зменшенням їх розміру від 25 до 3 нм. Практично повне інгібування росту мікроорганізмів забезпечують наночастинки Ag у формі зрізаних трикутників за мінімального їх вмісту (1мкг). Для срібних нанострижнів було відмічено ріст окремих колоній навіть за максимальної концентрації – 100 мкг [60]. Причиною

неоднакової біологічної дії кластерів різної форми, очевидно, є різний вклад граней в сумарну поверхню частинок. Відомо, що підвищену хімічну активність проявляють саме грані кристалів срібла у багатогранниках [61]. Дослідження геометричної форми наночастинок срібла розміром (1÷10) нм показали, що у цьому діапазоні майже 98,0 % НЧ – це декаедри і ікосаедри, утворені тетраедричними кластерами, які з'єднані між собою гранями. Крім того, зменшення розміру НЧ позначається на збільшенні питомої поверхні бактерицидного зразка і, як наслідок, його сумарної активності.

Оксиди металів є одними із найбільш стійких природних сполук. Вони мають полярні поверхні внаслідок присутності аніонного кисню. З їх використанням одержують напівпровідники, надпровідники і навіть ізолятори. Існує багато типів оксидів металів в наностані, а саме: Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , MgO , ZrO_2 і CeO_2 . Вони застосовуються для очищення води, в косметології, біомедицині, енергетичній та екологічній сферах. Оксиди металів можуть бути легко модифіковані легуванням, в результаті чого утворюються гетероструктури та змішані оксиди. Завдяки великій питомій поверхні, високій термостійкості та здатності до обміну іонами, ці матеріали застосовують для каталізу, суперконденсаторів, паливних елементів, антипіренів, сенсорів та видалення забруднюючих речовин.

Бактерицидна дія наночастинок оксидів вища, ніж у вихідних металів і залежить від форми, нанорельєфу поверхні, середнього розміру частинок та характеру їх

розподілу за діаметрами [22,23]. При дослідженні антимікробних властивостей декількох оксидів металів по відношенню до ряду мікроорганізмів показано, що максимальний антибактеріальний ефект проявляє оксид алюмінію [23].

1.1.4. Кремнезем. Кремнеземи, або аеросили, відносяться до найбільш розповсюджених і широко відомих наноструктур, які використовуються для модифікації властивостей резин, каучуків, термопластів тощо. На сьогодні аеросил займає перше місце в загальному світовому виробництві серед нанопорошків. Різні модифікації нанодисперсного аеросилу отримують шляхом гідролізу тетрахлориду кремнію в киснево-водневому полум'ї при 1000 °С. Тому цей продукт називають пірогенним кремнеземом. Спосіб виробництва забезпечує одержання екстремально дрібнозернистого діоксиду кремнію (SiO₂). За рахунок зміни умов реакції можна цілеспрямовано регулювати властивості аеросилів. Кремнезем – це аморфний порошок з частинками колоїдних розмірів (від 4 до 40 нм), з питомою поверхнею від 50 до 450 м²/г (рис.1.7).

Методом електронної мікроскопії було показано, що наночастинки кремнезему мають сферичну або майже сферичну форму. Через високу питому поверхню НЧ об'єднуються в ланцюжки, які в свою чергу утворюють пластівчасті агрегати [62]. Високотемпературним гідролізом одержують хімічно надчистий кремнезем з дуже однорідними за величиною і формою наночастинками.

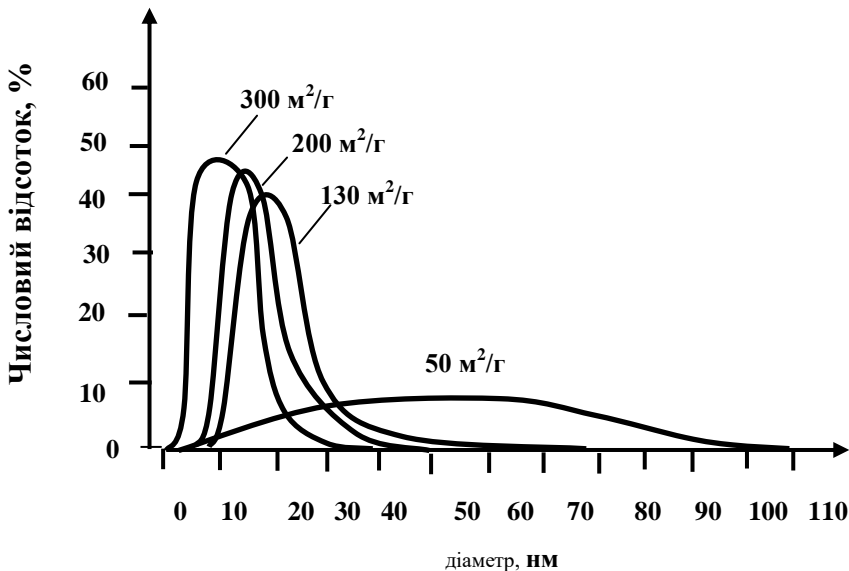


Рис.1.7. Розподіл наночастинок кремнезему за діаметрами для зразків з різною питомою поверхнею

На зовнішній поверхні НЧ знаходяться силанольні (Si-OH) і силоксанові (Si-O-Si) групи. Кількісну перевагу мають силанольні групи, і вони надають кремнеземам гідрофільні властивості. Хімічну модифікацію поверхні НЧ здійснюють, замінюючи групи Si-OH на метильні або етильні, при цьому одержують гідрофобні зразки кремнеземів (рис. 1.8).

Завдяки високій хімічній чистоті та фізіологічній нешкідливості кремнеземи допущені до застосування у фармацевтичній, харчовій, косметичній галузях та при виготовленні засобів споживання. Крім того, кремній відіграє важливу роль у життєдіяльності людини. Він бере участь у процесах обміну речовин, нейтралізує ряд

хороботворних мікробів і вірусів, виконує роль біокатализатора, здатного у 1000 разів прискорювати окисно-відновні реакції у воді.

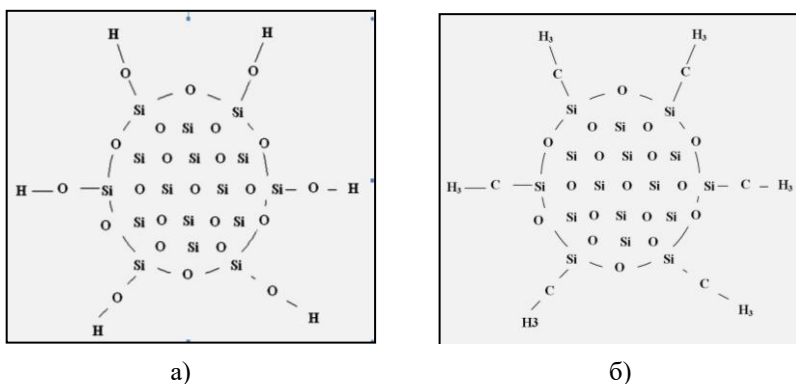


Рис. 1.8. Схематичне зображення пірогенного (а) і метильованого (б) кремнеземів

Він нейтралізує на атомарному рівні хлор, нітрати та нітрити, сорбує радіонукліди. Кремній та його сполуки змінюють структуру води та надають їй цілющих властивостей.

1.1.5. Алюмосилікати (глиноземи). Основні елементи структури алюмосилікатів – кремній-оксидний іон SiO_4^{-4} та алюмооксидний іон $\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6^{3-}$. Ці структурні одиниці утворюють відповідно тетраедричні і октаедричні двовимірні сітки, які здатні з'єднуватися між собою через іони оксиду та утворюювати шари (пластини). Співвідношення тетраедрів і октаедрів у шарі глинистих мінералів складає: 1:1; 2:1; 2:1:1. Природні шаруваті алюмосилікати, які зазвичай використовують як нанонаповнювачі, мають структуру 2:1. Розміри пластин

глиноземів лежать в межах $\sim (1000 \times 1000 \times 1)$ нм. Завдяки Ван-дер-Ваальсовим взаємодіям алюмосилікатні пластини самоорганізуються та утворюють пакети і кристаліти, міжшаровий простір між якими складає до 50 нм. Важливою характеристикою глинистого силікату є ємність катіонного обміну (ЄКО), тобто кількість обмінних катіонів, здатних до заміщення на катіони іншого типу (в розрахунку на 100 г глини).

Зовнішня і внутрішня поверхня шаруватих силікатів є гідрофільною і полярною. Це сприяє змочуванню та проникненню в простір між шарами (площинами) як низько-, так і високомолекулярних сполук, які мають в своїй структурі полярні групи. В той же час полярність поверхні силікатів ускладнює їх взаємодію з неполярними і слабкополярними полімерами та перешкоджає рівномірному розподілу пластин в полімерній матриці. Поверхня пластин може бути модифікована різними способами: шляхом іонного обміну катіонів глини на органічні катіони; адсорбцією на поверхні частинок полівінілового спирту, поліакриламід, інших водорозчинних полімерів, алкилкетонів, метилакрилату тощо; щепленням до поверхні глини органосиланів з утворенням зв'язків Si-O-Si, введенням органічних молекул, здатних до Ван-дер-Ваальсової або іон-дипольної взаємодії з поверхнею глини [48]. При цьому саме характер упаковки молекул модифікатора в міжшаровому просторі визначає величину відстані між силікатними пластинами, органофільність міжшарового простору глини.

1.1.6. Біфункціональні нанодобавки.

Біфункціональні нанодобавки – це речовини, в яких наночастинки металів чи їх оксидів нанесені на поверхню мінеральних або органічних сорбентів. Найбільш дослідженими є композити срібла на активованому вугіллі, цеолітах і кремнеземах. Вони проявляють антимікробну дію срібловмісних препаратів, а також високі сорбційні та антитоксичні властивості. При цьому швидкість вивільнення наночастинок срібла регулюється властивостями сорбента і забезпечує необхідну їх концентрацію для надійного антибактеріального захисту. Витрати срібла мінімізуються, що обумовлює зниження токсичності та собівартості срібловмісних композитів [63-66]. Бактерицидний композит – наносрібло на частинках кремнезему (Ag/SiO_2) було одержано шляхом відновлення іонів срібла із водних розчинів його солей або шляхом піролізу металічного срібла (рис. 1.9).

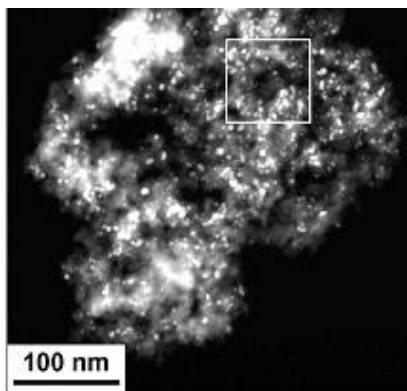


Рис. 1.9. Електронна мікрофотографія частинок аморфного діоксиду кремнію з нанесеними на поверхню наночастинками металічного срібла

На рисинку видно скупчення наночастинок срібла на матричному SiO_2 (виділено в квадратику) [63]. Діаметр наночастинок срібла у композиті складав ($1 \div 10$) нм, і вони дискретно розподілялися на поверхні кремнезему. Бактерицидна дія біфункціональної добавки Ag/SiO_2 приблизно у 10 разів вища, порівняно з іонами срібла, що сприяє його безпечності для здоров'я людей та навколишнього середовища.

Створені також біфункціональні речовини з високою біохімічною активністю, які містять наночастинок Ag на органічних матрицях (активоване вугілля, карбоксильні катіонообмінники) та на пористому оксиді алюмінію [64,65,67]. Результати досліджень по обеззараженню води показали, що максимальну ефективність проявляють добавки $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$, знижуючи загальне мікробне число до нуля, що обумовлено синергічною дією двох найбільш ефективних антимікробних нанодобавок [67].

Нанесенням наночастинок срібла або міді на поверхню TiO_2 одержані комплексні протимікробні речовини з високою і стабільною бактерицидною активністю за низьких концентрацій. Комплексна нанодобавка $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ поєднує фотокаталітичну активність TiO_2 та сорбційні властивості кремнезему [66]. Такі нанодобавки є одночасно сорбентами і фотокаталізаторами та поглинають із води широкий спектр іонів металів, руйнують органічні сполуки, концентрують та сепарують радіонукліди.

Біфункціональні нанокompозити на основі монтморилонітових глин, модифікованих іонами срібла, міді, цинку, заліза, магнію, кобальту, марганцю, одержані методом інтеркаляції іонів металів в міжпакетні простори шарової структури глини [22,48]. Окремі шари (пластини) і проміжки між ними в глинистій системі є нанорозмірними і, завдяки високорозвиненій активній поверхні, вони поглинають іони металів. При взаємодії з біологічними середовищами активні іони металів дозовано з постійною швидкістю виділяються із таких своєрідних резервуарів. Оцінка бактерицидних властивостей створених композитів показала, що 5,0 %-ні водні дисперсії мають високу антимікробну активність по відношенню до грампозитивної, грамнегативної та спороутворюючої флори. Максимальну активність проявляють дисперсії, що містять іони Ag, Zn і Cu.

1.2. Морфологія і властивості наноіповнених полімерних систем

На сьогодні лише незначна частина полімерних виробів не містить ніяких модифікуючих добавок. Технологія полімерів давно іде шляхом створення композиційних матеріалів, в яких цілеспрямованим поєднанням компонентів досягається комплекс необхідних характеристик. Ринок полімерних нанокompозитів розвивається значно вищими темпами, ніж немодифікованих полімерів. Його обсяг в 2020 році має у 3–5 разів перевищити показники, досягнуті у 2010 році (рис. 1.10).

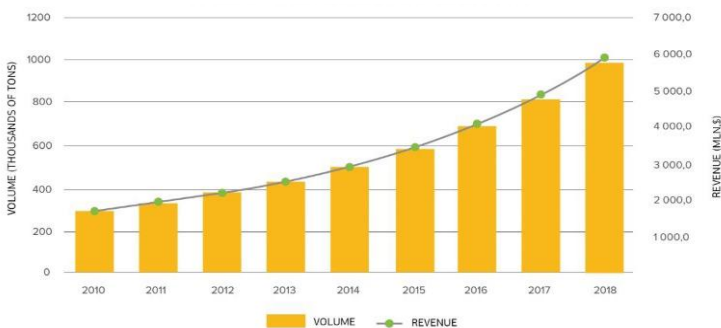


Рис. 1.10. Зростання ринку нанокompозитів

1.2.1. Вплив нанодобавок на морфологію термодинамічно несумісних сумішей полімерів.

Змішування полімерів значно розширює можливості створення матеріалів з покращеними фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями, навіть у порівнянні з синтезом нових мономерів і полімерів. Суміші полімерів – це особливий клас дисперсій, в яких, на відміну від низькомолекулярних речовин, при контакті двох компонентів відбувається часткова взаємодифузія сегментів макромолекул, що призводить до утворення перехідного шару. Його властивості суттєво відрізняються від характеристик компонентів в об’ємі, а протяжність залежить від хімічної природи полімерів і складає (2÷20) нм [68].

Властивості полімерних дисперсій значною мірою обумовлені фазовою структурою, яка визначається, перш за все, ступенем термодинамічної сумісності компонентів (абсолютно сумісні однорідні системи, частково сумісні і повністю несумісні). До недавнього часу низька

спорідненість компонентів вважалась значним недоліком таких композицій, проте в багатьох випадках саме внаслідок багатофазності полімерних дисперсій матеріали на їх основі мають унікальні характеристики. Дисперсна фаза полімерної суміші деформується і руйнується в умовах змішування та переробки у виробі, що призводить до утворення частинок досить широкого діапазону розмірів (від субмікронних до десятків мікрометрів), при цьому вони можуть мати сферичну, еліпсоїдальну, циліндричну або стрічкоподібну форму. Кінцева морфологія сумішей є результатом динамічного балансу між явищами деформації та капілярної нестабільності, з одного боку, і коалесценції – з іншого [3,68].

Для створення композиційних матеріалів із заданими характеристиками на основі термодинамічно несумісних сумішей полімерів необхідною умовою є досягнення відповідної структурної організації компонентів гетерогенної системи та визначення шляхів регулювання морфологією. Потенціал такого підходу залишається значною мірою невикористаним, зокрема через відсутність фундаментальних закономірностей і універсальних механізмів формування наперед заданих структур. Морфологія несумісних сумішей залежить від багатьох чинників: складу, відносної в'язкості компонентів, величини поверхневого натягу на межі поділу фаз, термодинамічної нестабільності, часу і швидкості змішування, геометрії і розмірів шнеку екструдера тощо. Традиційні підходи керування структурою полімерних дисперсій полягають у зміні

кількості інгредієнтів та їх реологічних властивостей, контролі кінетики процесів змішування і диспергування, а також у використанні міжфазних модифікаторів, що покращують спорідненість між полімерами [3,27,68-70]. Підвищенню взаємодії між фазами та утворенню більш тонкої стабільної дисперсії сприяє введення в суміш додаткового компоненту, що проявляє компатибілізуючу дію. Найбільш ефективними сполуками для компатибілізації є амфіпатичні (в перекладі з грецького: “такий, що має почуття до обох”), блокспівполімери та прищеплені полімери [69,71]. Вказані речовини мають фрагменти макромолекул з різним ступенем спорідненості до компонентів суміші. Один із ланцюгів цих співполімерів є частково або повністю сумісним з одним із полімерів суміші, а другий – з іншим.

Компатибілізуючу дію можуть проявляти також і нанодобавки, що сприяє покращенню диспергування компоненту дисперсної фази, підвищенню стабільності дисперсії та форуванню мікрофібрил одного полімеру в матриці іншого [3,10-18,27-29]. Регулювання морфології полімерних сумішей може здійснюватися за рахунок хімічної природи, розмірів і геометричної форми наночастинок, їх орієнтації, взаємного розташування в системі (впорядковане, хаотичне), переважної локалізації в одній із фаз (або на межі їх поділу), можливості утворення просторових структур в системі, ступеню наповнення, полімерофільності компонентів (здатність змочувати наповнювач), типу взаємодії між НЧ і функціональними групами інгредієнтів (міцність адгезивного зв'язку),

величини і властивостей міжфазного шару, впливу нанодобавок на надмолекулярну структуру полімерів тощо [3-6,32-36,72-80]. При цьому найбільш дослідженою є зміна ступеню диспергування компонентів в нанонаповнених полімерних композиціях. Для модифікації розплавів сумішей полімерів досить широко використовуються кремнеземи [27,28,72,78-82]. Так, при введенні в суміші поліпропілен/полістирол (ПП/ПС) 3,0 мас. % гідрофільного або гідрофобного кремнеземів середній розмір частинок дисперсної фази (ПС) зменшувався з 3,7 до 0,85 мкм (для гідрофільних частинок SiO₂) та до 1,25 мкм (для гідрофобної добавки) [72]. Вказаний ефект автори пояснюють неоднорідним розподілом наночастинок в системі через їх спорідненість до одного чи іншого компонентів. За попереднього введення гідрофільного SiO₂ в розплав ПП наночастинок мігрували до фази ПС, а НЧ гідрофобного кремнезему зміщувалися у перехідний шар. Ступінь впливу наночастинок глини на морфологію сумішей ПП/ПС також залежить від їх гідрофобності – розміри крапель зменшувалися по мірі збільшення гідрофільності НЧ добавки [82]. За одночасного введення в полімерну суміш наночастинок різної хімічної природи (гідрофільних і гідрофобних) ефект модифікації зростає [83-86]. Розміщення в матричному полімері НЧ, що мають спорідненість до нього, призводить до підвищення в'язкості розплаву. При цьому несумісні частинки накопичуються в міжфазній зоні, утворюючи своєрідну «оболонку», яка знижує ймовірність коалесценції крапель і

забезпечує формування більш тонкої морфології суміші [86].

Поряд з іншими факторами, дієвим чинником, що забезпечує досягнення бажаних характеристик нанокompозитів, є контроль та регулювання локалізації твердих нанодобавок в сумішах полімерів. Міграція і розташування наночастинок в розплаві залежить від термодинамічних і кінетичних факторів. Розподіл наповнювачів у несумісних сумішах полімерів відбувається таким чином, що загальна вільна енергія системи стає мінімальною, тобто нерівномірне розміщення НЧ забезпечує зменшення вільної енергії, яка залежить від поверхневого натягу та/або поверхневої енергії компонентів. Кінцевий розподіл модифікуючої добавки визначається умовами змішування (послідовністю введення інгредієнтів, використаним обладнанням, температурою і часом) та реологічними властивостями компонентів [25,75-77]. Локалізація НЧ залежить також від ступеню взаємодії між наповнювачем і макромолекулами полімерів, який визначає їх адсорбцію на поверхні частинок добавки [72,78,87]. Ще одним фактором, який визначає переважне розміщення НЧ в суміші полімерів, є їх геометричні розміри і форма [88].

Селективне розташування наночастинок на межі поділу полімер/полімер є одним із найбільш дієвих чинників керування мікроструктурою полімерних сумішей [25,72,75-79,90]. Механізм цього процесу на сьогодні остаточно не встановлений. Експериментально підтвердженим є вплив нанодобавок на співвідношення

в'язко-пружних властивостей компонентів системи та на міжфазні явища. На прикладі суміші полілактид/поліетилен (ПЛ)/(ПЕ) досліджена залежність міграції та локалізації мікро- і наночастинок кремнеземів від термодинамічних і кінетичних параметрів [25]. При введенні в розплав вказаної суміші наночастинок немодифікованого мікро- або нанокремнезему вони розміщуються в фазі ПЛ, в той час як частинки кремнезему, модифікованого щепленим янтарним ангідридом, концентруються в об'ємі поліетилену. Одержаний результат автори пояснюють переважною капсуляцією частинок у фазі, з якою у них краща спорідненість, тобто мінімальний поверхневий натяг. Для дослідження впливу кінетичних параметрів процесу міграції НЧ кремнезему їх попередньо змішували з розплавом поліетилену, а потім одержані гранули з ПЛ. При цьому нанодобавки вихідного і модифікованого кремнеземів залишалися локалізованими в фазі ПЕ. В сумішах з меншою в'язкістю поліетилену частинки діоксиду кремнію мігрують і розміщуються у термодинамічно вигідній області. Методом електронної мікроскопії показано, що 35 % НЧ гідрофільного кремнезему перемістилися із фази ПЕ у розплав ПЛ, більшість частинок наповнювача (65 %) залишилися в об'ємі поліетилену у вигляді агрегатів. Таким чином, селективне розміщення на межі поділу фаз характерне для нанодобавок з високою сумісністю до одного із компонентів, якщо їх попередньо вводять у полімер з низькою спорідненістю. Одночасне змішування всіх

інгредієнтів сприяє рівномірному розподілу НЧ в суміші, а двоступеневе – переважній локалізації у одній із фаз або на межі їх поділу.

Зменшення геометричних розмірів частинок дисперсної фази та утворення більш тонкої морфології суміші при додаванні нанонаповнювача більшість дослідників пов'язують з їх впливом на ступінь спорідненості у перехідному шарі та на реологічні характеристики компонентів. Зниження міжфазного натягу після додавання НЧ встановлено в багатьох роботах [27-29,32-36]. Порівняння ступеню диспергування частинок дисперсної фази та величини поверхневого натягу у вихідній і нанонаповненій системах свідчать, що між цими показниками існує прямий зв'язок. Вплив нанодобавок на морфологію сумішей проявляється також через зміну співвідношення в'язкостей і еластичностей полімерів, яка може змістити рівновагу в процесах деформації, розпаду і коалесценції. Підвищення в'язкості будь-якої із фаз протидіє об'єднанню крапель. Крім того, наночастинки можуть діяти як фізичний бар'єр, створюючи певні стеричні перешкоди та запобігаючи прямому контакту між краплями дисперсної фази [91-93]. Високу здатність до утворення таких перепон на межі фаз проявляють пластинчасті частинки глини.

Таким чином, нанодобавки в розплавах несумісних сумішей полімерів проявляють компатибілізуючу (емульгуючу) дію, знижують величину поверхневого натягу, підвищують міжфазну адгезію (тобто покращують спорідненість) та пригнічують коалесценцію крапель за

рахунок фізичного екранування, що сприяє зменшенню розмірних характеристик компоненту дисперсної фази.

1.2.2. Нанонаповнені полімерні композиції.

Якісно нові матеріали з підсиленими регульованими характеристиками отримують за рахунок комбінації полімерних матриць з нанонаповнювачами різної хімічної природи, конфігурації та розмірів. На властивості нанокомпозитів впливають хімічна природа полімеру і добавки, об'ємна доля наповнювача, ступінь диспергування та орієнтації частинок, однорідність їх розподілу, величина та властивості міжфазного шару. У відповідності до термінології, прийнятій у IUPAC (Міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії), до нанокомпозитів відносяться системи, в яких частинки наповнювача мають хоча б один розмір в нанометровому діапазоні. При цьому вони можуть бути різної форми, наприклад пластинки, трубки, сфероїди, але, хоча б в одному вимірі, їх розмір повинен бути від 1 до 100 нм. В нульвимірних (0D) нанокомпозитах всі три виміри добавки мають розмір приблизно 1 нм (сферичні кремнеземи, НЧ металів та їх оксидів, детонаційні наноалмази тощо). Одновимірні (1D) – містять добавку, яка нанорозмірна у двох вимірах (нанотрубки, волокна), а двовимірні (2D) представляють собою шари нанометрової товщини (шаруваті силікати, халькогеніди металів, графіт). За галузями використання композиції можна розділити на конструкційні та функціональні. Для композицій першої групи введення нанонаповнювача дозволяє ефективно вирішувати проблеми підвищення міцності, негорючості,

зміни бар'єрних характеристик, здатності полімерних матеріалів до переробки тощо. Роль наноаповнювача в композитах функціонального призначення значно важливіша, оскільки електричні, магнітні, оптичні, бактерицидні, сорбційні та інші властивості матеріалів, як правило, визначаються відповідними характеристиками нанодобавки. При цьому велике значення має взаємодія між наночастинками і полімерною матрицею на молекулярному рівні, яка може приводити до синергізму властивостей органічного і неорганічного компонентів матеріалу [3,4].

Набуття композитами нових характеристик пояснюється кількісними змінами співвідношення поверхневих і об'ємних атомів окремих наночастинок, тобто високою питомою поверхнею. У наноаповнених композитів, у порівнянні зі звичайними матеріалами, такі фундаментальні характеристики, як питома теплоємність, модуль пружності, коефіцієнт дифузії, магнітні властивості різко підвищуються. Це обумовлено не тільки зменшенням розмірів структурних елементів, але й проявом квантовомеханічних ефектів, хвильовою природою процесів переносу і домінуючою роллю поверхні поділу фаз.

Нанокompозити і наноматеріали завжди існували в природі у вигляді систем, наповнених сажею або природною глиною, і використовувалися впродовж багатьох століть. В той же час вони є новими маловивченими речовинами для матеріалознавства. Фундаментальні дослідження механізмів створення нанокompозитів та досягнення бажаних властивостей

матеріалів такого класу інтенсивно проводяться в останні роки майже в усіх країнах світу, оскільки зменшення розміру нижче деякої критичної величини може призводити до зміни основних фізичних і хімічних показників. На сьогодні як нанодобвки широко застосовуються різні форми вуглецю, кремнеземи, глиноземи, наночастинки металів, оксидів тощо.

Значний вплив нанонаповнювачів на властивості вихідних полімерів та сумішей обумовлений також тим, що навколо наночастинок утворюється міжфазний шар на межі поділу наповнювач/полімер, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву в об'ємі. Експериментально визначена товщина перехідного шару коливається в межах $(0,0004 \div 0,16)$ мкм і залежить від спорідненості між полімером і наночастинками, а також від їх об'ємної концентрації [94]. Так, було теоретично розраховано, що за вмісту добавки 15 об. % з наночастинками діаметром 10 нм відстань між ними складатиме 5 нм. В цьому випадку вся полімерна матриця в нанокompозиті може вести себе як перехідний шар [83].

1.2.2.1. Полімерні композити, наповнені вуглецевими нанотрубками.

Введенням в полімери та їх суміші вуглецевих нанотрубок досягається різке підвищення механічних характеристик виробів без збільшення ваги [9-11,19,20,95]. Так, модуль пружності промислових синтетичних волокон, модифікованих ВНТ, зростає майже у 3 рази, а їх міцність у 6 разів вища за сталь, при цьому

вони легші за неї у 100 разів [19,20]. Присутність в структурі волокон вуглецевих нанотрубок забезпечує екранування від електромагнітних хвиль та розсіювання електростатичного заряду [3,4,8,10]. Ведення в розплав полімеру (5÷20) мас. % ВНТ з різною будовою може надавати виробам електропровідність, зрівнювану з міддю, антистатичні властивості, а також хімічну стійкість до дії багатьох реагентів [96,97]. Значні модифікуючі ефекти в нанонаповнених полімерних композитах, в порівнянні з традиційними наповненими, обумовлені формуванням більш досконалої однорідної структури. Виконані теоретичні розрахунки показали, що однорідне диспергування та орієнтація ВНТ в об'ємі розплаву забезпечить чотирикратне зростання міцності полімеру за вмісту 0,6 об. %, а якщо ВНТ займатимуть 10 % об'єму полімеру, то його міцність збільшиться в 20 разів. За умови розміщення ВНТ між макромолекулами полімеру та з'єднання їх хімічними зв'язками між собою міцність матеріалу наблизиться до міцності вуглецевих нанотрубок [97].

Поверхня ВНТ є інертною і гідрофобною та погано змочується розплавами багатьох полімерів, тому механічне змішування не завжди ефективне. Для досягнення однорідного диспергування нанотрубок в полімерній матриці розроблено багато методів, які можна розділити на фізичні і хімічні. Фізичні підходи є прямими, простими та передбачають проведення диспергування за рахунок механічної сили. Приготування композицій з використанням розплаву полімеру є найбільш прийнятним

для промисловості. Як правило, суміш полімер/нанодобавка готують на планетарних, дискових, роторних або шнекових змішувачах. Висока характеристична в'язкість розплавів забезпечує подвійну перевагу. По-перше, вона сприяє збільшенню зсувових напружень, які призводять до руйнування вуглецевих кластерів; по-друге, високов'язке середовище з низькою молекулярною рухомістю заважає повторній агрегації нанонаповнювачів. З метою покращення диспергування нанотрубок розроблені методи орієнтації наночастинок за рахунок впливу на них ультразвуку та різного роду полів: зовнішнього однорідного електричного, зовнішнього магнітного, неоднорідного електричного та однорідного електростатичного.

Суть хімічних методів модифікації полягає в покращенні спорідненості між нанотрубками та полімерною матрицею. Для підвищення сумісності добавки з полімером в суміш вводять компатибілізатори, поверхнево-активні речовини (ПАР), проводять хімічну модифікацію поверхні ВНТ, наприклад, покривають їх шаром полімеру чи силікагелю, проводять адсорбцію ПАР, реакцію окислення поверхні тощо [8,43,50,95]. Перераховані методи використовують як окремо, так і у комбінації. Хімічна модифікація нанотрубок сприяє підвищенню однорідності їх розподілу в полімерній матриці та забезпечує ефективну передачу напруг від неї до наповнювача. Так, композит на основі полівінілхлориду (ПВХ) і ВНТ, на які привитий співполімер стиролу і малеїнового ангідриду,

характеризується у 5 разів вищою міцністю, в порівнянні з композитом, наповненим немодифікованими трубками, та у 37 разів більшою, ніж у вихідного ПВХ [98]. Введення як компатибілізатора добавок поліпропілену в композицію співполіамід/ВНТ призводить до зниження перколяційного порогу завдяки упорядкованому розподілу нанотрубок в гетерогенній полімерній матриці [99].

1.2.2.2. Полімерні композити, наповнені наночастинками металів та їх оксидів. В залежності від хімічної природи наночастинок металів та оксидів полімерні композити набувають нові об'ємні та/або поверхневі властивості. До об'ємних відносять тепло-, електро-, світлопровідність, густину та інші характеристики, які залежать від вмісту, дисперсності та безперервності структури частинок в об'ємі матеріалу. Поверхневі характеристики – це сорбційні властивості по відношенню до різних речовин (рідини, газу, іони, барвники), каталітична активність, відбивна здатність, забарвлення тощо. Так, текстильні поліефірні нитки, наповнені наночастинками Ag, Zn, Cu, проявляють біокаталітичні і бактерицидні властивості та ефективно сорбують білки, віруси грипу, бактерії [20]. Електроформуванням із розчинів полімерів, що містять солі благородних металів (Au, Ag, Pt), та подальшим їх відновленням до наностану отримано нанопілати, наповнені частинками розміром (5÷15) нм. Металовмісні нановолокна проявляють високі антибактеріальні та каталітичні властивості, а нитки із них мають

продовжену бактеріцидну дію та використовуються для виготовлення текстилю медичного призначення [100].

Введення в текстильні нитки наночастинок оксидів металів (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO і MgO), забезпечує виробам із них широкий антибактеріальний спектр по відношенню до патогенної флори, фотокаталітичну активність, захист від дії УФ-опромінення, антистатичні властивості, стійкість до стирання [19,20]. Поліпропіленові волокна, наповнені НЧ оксиду цинку у вигляді нанострижнів, характеризуються, крім антибактеріальних, протиалергічними та покращеними механічними показниками [21]. Модифікація волокон з мікро- і нанорозмірами філаментів наночастинами TiO_2 і ZnO надає їм здатність самоочищатися подібно до листків рослин, крил комах тощо [19,23].

1.2.2.3. *Нанокompозити полімер-кремнезему.*

Пірогенні нанорозмірні кремнезему широко використовуються для модифікації практично всіх полімерів та забезпечують нанокompозитам підвищення міцності, жорсткості, хемостійкості, а також високі сорбційні і бактеріцидні властивості [62,101-104]. Армуючий ефект аеросилів корелює з величиною їх питомої поверхні ($S_{\text{пт}}$): модуль починає зростати, коли $S_{\text{пт}} \geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$, а ступінь підсилення збільшується з ростом питомої поверхні [62]. Так, було встановлено, що добавка аеросилів з питомою поверхнею від 50 до 455 $\text{г}/\text{м}^2$ в кількості (1÷5) мас. % обумовлює підвищення стійкості епоксиполімеру до деструкції в концентрованій азотній кислоті. Використання кремнезему марки А-50

підвищує строк служби зразків у 1,5 рази. Збільшення питомої поверхні зумовлює подальше зростання хемостійкості: добавка 1 мас. % аеросилу А-300 або А-455 в епоксиполімер подовжує строк експлуатації композиту до 15 діб [103]. Автори [104] показали можливість використання механохімічного, фотохімічного та радіаційно-хімічного впливу на зміну структури термопластів із поліетилену та поліпропілену, наповнених нанодисперсним кремнеземом. Встановлено, що дія вказаних агресивних факторів на полімери з нанодобавками надає нові позитивні можливості направленої модифікації структури і властивостей високомолекулярних сполук, а саме підвищення фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів. Дослідження впливу вмісту аеросилу А-300 на термостійкість, хімічну стійкість до розчинників та на механічні показники епоксидної смоли ЕД-20 показали, що існують оптимальні концентрації, за яких досягаються максимальні значення цих характеристик [101]. Так, за вмісту аеросилу 4 мас. % має місце мінімальне набухання у розчиннику, максимальна термостійкість спостерігалась у зразка, що мав 5 мас. % добавки, а найвища міцність досягнута за концентрації (2÷5) мас. %. Разом з тим, в інтервалі (10÷15) мас. % аеросилу міцність композиту різко падає. Шляхом введення в розплав поліпропілену наночастинок SiO₂ одержано нанокompозит зі зниженою на 35 % текучістю. Наявність в структурі ПП ниток кремнеземів з питомою поверхнею від 75 до 342 м²/г забезпечило покращення їх механічних характеристик:

міцність зросла у (1,5-2,0) рази, а початковий модуль – майже у 2,5 рази. При цьому гідрофільність ниток збільшується до 1,3 %, а усадка зменшується у 2 рази [105]. Електроформуванням із сумішей полівінілового спирту/діоксид кремнію були одержані композиційні нановолокна з діаметрами в діапазоні від 119 до 405 нм [106]. Модифікація поліамідних волокон нанорозмірним SiO_2 дозволила надати їм бактерицидні та антисептичні властивості [107]. Екстракцією полівінілового спирту (ПВС) із композиту ПП/ПВС/кремнезем одержали поверхнево модифікований наночастинками кремнезему пористий матеріал з гідрофільними або гідрофобними властивостями [108].

1.2.2.4. Полімер-силікатні нанокompозити.

Поверхня природних глин (шаруватих силікатів) є гідрофільною і полярною, що сприяє змочуванню та проникненню в простір між шарами речовин, які мають в своїй структурі полярні групи. При цьому через високу гідрофільність поверхні силікатів розплави неполярних і слабкополярних полімерів погано змочують їх частинки, що перешкоджає рівномірному розподілу пластин в полімерній матриці. Тому для створення полімер-силікатних композитів глини необхідно попередньо модифікувати. Характер упаковки молекул модифікатора в міжшаровому просторі визначає величину відстані між силікатними пластинами, органофільність міжшарового простору глини і, як результат, структуру нанокompозитів при змішуванні силікатів з полімерами.

Використання глин з різною величиною ємності катіонного обміну, вибір органічних катіонів для модифікації, направлене формування органофільних шарів та урахування властивостей полімерної матриці дозволяє отримувати композити декількох типів. Перший тип структури – це двофазний композит з окремими фазами глини в полімері. У випадку, коли окремі витягнуті полімерні ланцюги проникають в міжшаровий простір глин, формується впорядкована структура із полімерних і силікатних шарів. При цьому шари глини розсуваються на (2-3) нм і утворюється другий тип структури, так званий інтеркальований. В композитах третього типу глина розшаровується, дезорієнтується і тонко диспергується в полімерній матриці з утворенням ексфольованих, або деламінованих структур [48,109]. Для нанокompозиту на основі шаруватого силікату і поліаміду-6, що містив 4,7 мас. % добавки, модуль пружності і міцність, перевищували відповідні характеристики вихідного полімеру у 1,7 і 1,4 рази [110]. Покращення механічних властивостей супроводжувалось зменшенням у 1,5 рази коефіцієнта теплового розширення та підвищенням температури розм'якшування. Нанокompозити на основі поліамідів застосовуються в промисловості для виготовлення спеціальних покриттів, плівок для упаковки, деталей автомобілів, електронних пристроїв тощо [48,111]. Полярні водорозчинні полімери, як правило, самовільно інтеркалюють в міжплощинний простір глини [48]. Складніше одержати нанокompозити на основі неполярних або слабкополярних полімерів.

Значний інтерес представляє модифікація наноглинами поліолефінів (ПО), оскільки вони широко використовуються в промисловості, а їх виробництво складає більше половини всіх полімерів, що випускається у світі. Несумісність гідрофільних глин і гідрофобних ПО – основана проблема, яку необхідно усунути при розробці таких нанокомпозитів. Для кращого розподілу наноглин у полімерній матриці запропоновано попередньо одержувати суперконцентрат ПЕ/силікат, який потім вводити в поліетилен. Отримані таким чином плівки мають інтеркальовану структуру і характеризуються підвищеною міцністю [48]. Нанокомпозити з ексфольованою структурою, які синтезовані *in situ* на основі надвисокомолекулярного поліетилену і шаруватих алюмосилікатів, також мають комплекс покращених механічних показників [112]. Переробкою надвисокомолекулярного ПЕ, наповненого модифікованим монтмориллонітом, сформовані високомодульні волокна з модулем пружності (25÷28) ГПа і міцністю (0,65÷0,70) ГПа [113]. Ефективним методом, який дозволяє одержувати як інтеркальовані, так і ексфольовані структури, є використання співмодифікаторів (як правило функціолізовані низькомолекулярні поліолефіни) [114,115]. Полімер-силікатні композити характеризуються низькою газопроникністю, покращеними тепло- і вогнестійкістю, високою іонною провідністю та низьким коефіцієнтом теплорозширення. Так, газопроникність поліетиленових плівок для упаковки харчових продуктів, які містять (2÷3)

мас. %. глини, знижується у декілька раз. При введенні (5÷7) мас. % добавки змінюється характер горіння композиту ПЕ/глина: підвищується стійкість до теплової дії, знижується швидкість горіння, розплавлений полімер не капає [109].

Таким чином, властивості полімер-силікатних нанокompозитів залежать від характеру розподілу добавки в матриці та типу одержаної структури.

1.2.2.5. Нанокompозити з біфункціональними добавками. Найбільш дослідженими із біфункціональних добавок є речовини, в яких наночастинки металів або оксидів нанесені на мінеральну чи органічну основу мікро-і нанорозмірів (активоване вугілля, цеоліти, кремнеземи тощо), при цьому вони поєднують властивості обох компонентів. Так, срібловмісна нанодобавка, одержана відновленням глюкозою іонів Ag^+ , адсорбованих на поверхні частинок кремнезему, надає поліпропіленовим монониткам покращені механічні та маніпуляційні властивості [116]. Модифіковані нитки є монолітними, мають гладеньку поверхню, рівномірні за діаметрами по довжині, зберігають високу гідрофобність, притаманну вихідному поліпропілену. Вони проявляють антимікробну дію, біологічно сумісні з живими тканинами і можуть використовуватися як хірургічний шовний матеріал. Нанокompозит полістирол/ Ag/SiO_2 характеризується високою антибактеріальною активністю по відношенню до ряду штамів мікроорганізмів. Використання його як антисептичної добавки дозволило зменшити витрати срібла і, таким чином, знизити токсичність та собівартість

виробів [63]. Біохімічну активність проявляють матеріали, наповнені біфункціональними речовинами з наночастинками Ag на органічних матрицях (активоване вугілля, карбоксильні катіонообмінники) та на пористому оксиді алюмінію. Максимальну бактерицидну дію мають матеріали на основі глинозему [64,65,67]. Протимікробні комплексні речовини, синтезовані нанесенням наночастинок Ag, Cu, Zn на поверхню частинок діоксиду титану (TiO_2) або кремнію використовуються для надання антибактеріальних властивостей текстильним матеріалам і полімерним виробам [106,117]. Полівінілспиртові нановолокна, наповнені наночастинками композиційної добавки Ag/TiO_2 , мають високу питому поверхню ($200 \text{ м}^2/\text{г}$), присутність срібла забезпечує їм бактерицидність, а TiO_2 – фотокаталітичну активність та здатність захищати від УФ- опромінення [20]. Введення в полімери біфункціональної добавки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ дає можливість створити нове покоління ефективних нанокompозитів для очистки промислових стоків та утилізації відходів [118]. Такі матеріали поєднують фотокаталітичну активність TiO_2 і сорбційні властивості кремнезему та за своїми характеристиками перевищують іонообмінні смоли (при цьому в 5 разів дешевші).

1.2.3. Композити на основі нанопоповнених сумішей полімерів. Властивості композитів із нанопоповнених термодинамічно несумісних сумішей полімерів визначаються типом структури, яку утворює дисперсна фаза в дисперсійному середовищі, характеристиками нанодобавки та переважним її

розміщенням у системі. Цілеспрямоване керування морфологією полімерних дисперсій шляхом введення наночастинок дозволяє суттєво покращити показники виробів із них, а також їх реологічні властивості та здатність до переробки [119]. Підвищення механічних характеристик, ударної в'язкості та еластичності сумішей полімерів має місце за умови наповнення їх мінеральними нанодобавками [3-6,9,24,27,68,120], що досягається завдяки дії ряду чинників. Перш за все, тверді нанодисперсні наповнювачі впливають на термодинамічну сумісність двофазних полімерних систем та на їх морфологію, яка і визначає властивості композитів. Важливими також є розміри і висока питома поверхня наночастинок, що забезпечує утворення великої кількості різних типів фізичних зв'язків між ними і ланцюгами макромолекул у перехідному шарі. Ймовірність одночасного розриву декількох таких зв'язків набагато нижча, ніж одного хімічного, тому порівняно слабкі фізичні сили забезпечують міцну адгезію між макромолекулами полімеру і наповнювача. При цьому значний вплив має послідовність змішування компонентів системи, яка обумовлює ступінь заповнення межі поділу фаз нанодобавкою [120]. Кращі результати досягаються за умови переважної локалізації НЧ в міжфазній зоні.

Змінюючи морфологію сумішей ПП/еластомер шляхом введення струмопровідних нанонаповнювачів, одержали композити з покращеною ударною міцністю та електропровідністю. Їх мікроструктуру регулювали за рахунок використання одностадійного та двостадійного

процесів. В першому еластомер і наповнювач змішували безпосередньо в розплаві ПП, а в другому нанодобавку диспергували в еластомері і потім додавали композицію в матрицю. Двоступеневе змішування дозволило вдосконалити фазову морфологію системи, що стало вирішальним фактором для досягнення найкращих показників електричних і механічних властивостей композиції [17].

Введення високодисперсних електропровідних наповнювачів в несумісні суміші полімерів дозволяє зменшити концентрацію добавки, необхідної для зниження порогу перколяції, порівняно з індивідуальними компонентами. Наночастинки утворюють безперервні структури в системі, в результаті композиція стає провідником електричного струму. Формування перколяційного типу мережі із вуглецевих нанотрубок за умови збільшення їх локальної концентрації в об'ємі фаз або на межі їх поділу підтверджено методом електронної мікроскопії [121]. Різке зниження порогу перколяції досягнуто за умови селективної локалізації ВНТ в перехідному шарі [122,123].

Широке застосування знаходять полімерні композиції з морфологією безперервних та взаємопереплетених структур. Додаткове введення в них наночастинок сприяє зменшенню геометричних розмірів елементів морфології та покращенню механічних і електричних властивостей, розширює можливості цілеспрямованого керування ними [124]. Так, додавання в суміш поліетилен/поліетиленоксид наночастинок діоксиду

кремнію з різною полімерофільністю до компонентів протидіє огрубінню структури композиту. Найбільший ефект досягнуто при використанні НЧ гідрофобного кремнезему [79].

Нанодобавки дозволяють також модифікувати і використовувати відходи полімерів. Змішування вторинного полівінілхлориду (ПВХ) з поліпропіленом і невеликою кількістю наночастинок поверхнево-модифікованого карбонату кальцію дозволяє виготовити композит, що містить до 30 % ПВХ [13]. При цьому нанорозмірний наповнювач знижує температуру плавлення ПП та не впливає на термоокислювальну деструкцію ПВХ. Для сумішей на основі вторинного ПЕТФ, наповнених наночастинами кремнезему або глинозему, встановлено значне покращення їх механічних характеристик [14,125]. Підсилення модифікуючого ефекту нанодобавок у вторинних полімерних сумішах досягається за одночасного застосування наночастинок і компатибілізаторів [15,16].

Нанонаповнювачі використовуються для регулювання морфології і властивостей композицій на основі біодеградабельних полімерів. Вивчення структури сумішей термопластичний крохмаль/полілактид (ТПК/ПЛ) за допомогою електронної мікроскопії показало суттєвий вплив вмісту глини на морфологію системи та механічні характеристики композитів [126,127]. При додаванні в суміш поліамід (ПА-11)/ПЛ органоглини в фазу ПА-11 якісно змінюється її структура, має місце перехід від крапельно-матричного до взаємопереплетеного типу. В

результаті зростає теплостійкість композиції [128]. При наповненні вказаної суміші галлуазитними нанотрубками покращуються її фізико-механічні властивості. Методом морфологічного аналізу встановлена значна взаємодія між двома полімерними фазами через водневі зв'язки, наявність міграції трубок в процесі змішування та їх селективна локалізація в одній з фаз. Формування фібрилярної структури поліамідної фази в присутності наноаповнювача сприяло підвищенню пластичності композиційного матеріалу без негативного впливу на його жорсткість і міцність [128].

Для знаходження оптимального балансу між міцністю та ударною в'язкістю в суміші ПЛ/ПЕ і ПЛ/термопластичний поліуретан вводили наночастинки діоксиду кремнію [129,130]. Міжфазно-адсорбовані НЧ кремнезему підвищують адгезію між компонентами на межі поділу. При цьому ударна в'язкість зростає, а міцність і модуль пружності залишаються на високому рівні, що пов'язують з переходом від крапельної до мережевої структури композиції.

На основі полімерних наноаповнених композитів одержують матеріали з регульованою пористою структурою шляхом селективного видалення одного із компонентів, при цьому наночастинки також можуть бути використані як ефективний інструмент для створення суміші з необхідною морфологією. Так, мікропористі полімерні мембрани отримують так званим темплатним методом [131-133]. Пористість матеріалу і середній діаметр пор регулювали зміною кількості частинок

органомодифікованого монтмориллоніту в плівці [131]. Поліетиленові мембрани з антибактеріальними властивостями для очищення води одержали із суміші ПЕ/поліетиленоксид (ПЕО), наповненої наночастинками оксиду графену, шляхом розчинення ПЕО водою [132,133]. Композити із поліпропілену і водорозчинного полівінілового спирту є екологічно чистим напівфабрикатом для одержання пористих матеріалів [108]. Їх морфологію регулювали за рахунок зміни співвідношення компонентів, а також введенням полярних і неполярних НЧ діоксиду кремнію. Збільшення вмісту ПВС до (40-50) мас. % сприяє утворенню безперервної морфології, а наночастинки SiO_2 локалізуються в системі у відповідності з їх полімерофільністю до компонентів. Подальшою екстракцією ПВС одержують пористий матеріал із ПП, модифікований на поверхні НЧ кремнезему.

Таким чином, введення наночастинок в полімерні композити дозволяє цілеспрямовано керувати їх мікроструктурою та отримувати матеріали із покращеними задалегідь визначеними характеристиками.

1.3. Полімерні композити з мікрофібрилярною морфологією

1.3.1. Механізм формування мікрофібрилярної структури в сумішах полімерів. Розплав суміші двох несумісних полімерів є двофазною системою, в якій один компонент (дисперсна фаза) розподілений певним чином в іншому (дисперсійне середовище). При цьому суміші

полімерів є специфічними колоїдними системами, в них існують міжфазні шари, властивості і протяжність яких залежать від ступеню сумісності компонентів в розплаві [68]. Характеристики міжфазного шару відрізняються від аналогічних показників об'ємних фаз компонентів. Цей шар є сумісним з матеріалами обох фаз і забезпечує передачу напруг від дисперсійного середовища до дисперсної фази та стабілізацію структури полімерної системи. Технологічні та експлуатаційні властивості полімерних композитів значною мірою визначаються їх морфологією, тобто взаємним розподілом компонентів, типом, розміром і формою структур, утворених одним із полімерів в іншому. За течії розплаву суміші двох в'язкопружних рідин можливе формування таких типів структур: дисперсія крапель, струмені (циліндри), шари (плівки), безперервні взаємопереплетені структури тощо [3,4,27,68]. Відомо, що при переробці розплавів двофазних систем у дисперсійному середовищі виникають напруги, які сприяють деформації і орієнтації крапель. За малих градієнтів швидкості крапля набуває форму еліпсоїда обертання, а за великих – перетворюється в рідкий циліндр. Особливе місце серед полімерних систем займають матрично-фібрилярні композити. В умовах змішування і переробки сумішей компонент дисперсної фази утворює *in situ* мікро- та нанофібрили в матричному полімері [3-5,12,24-27]. Композити з діаметрами фібрил (10÷100) мкм називаються мікрофібрилярними (MFC), а в діапазоні меншому за 100 нм – нанофібрилярними (NFC) [24]. Пучки із мікро- і нанофібрил одержують екстракцією

полімеру-матриці розчинником, інертним по відношенню до компоненту дисперсної фази. Так, полібутилентерефталатні (ПБТФ) та політетрафторетиленові (ПТФЕ) нановолокна були отримані формуванням струменя із розплаву сумішей ПБТФ/ПП і ПТФЕ/ПЛ складу 20/80 мас. % на капілярному віскозиметрі з подальшим термовитягуванням. При цьому поліпропілен екстрагували гарячим ксилолом, а ПЛ – хлороформом. Середній діаметр ПБТФ волокон складав 600 нм, а довжина – 100 мкм; діаметри політетрафторетиленових нановолокон знаходились в межах від 100 до 500 нм (рис.1.11) [25].

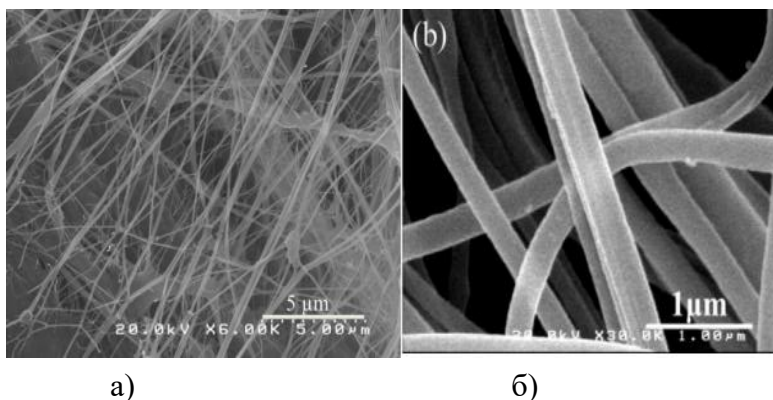


Рис. 1.11. Електронні мікрофотографії ПТФЕ (а) і ПБТФ (б) нановолокон

Мікрофібрилярна морфологія в полімерних сумішах на сьогодні реалізована для багатьох пар полімерів методами екструзії, роздуву, одноосного розтягу та 3D формування. Для утворення матрично-фібрилярної

морфології рідкі краплі дисперсної фази повинні деформуватися і зливатися в напрямку течії та зберігати сталу форму до моменту затвердіння, тобто важливими є процеси деформації, капілярної нестабільності, коалесценції, а також протяжність і властивості перехідного шару. Фундаментальні дослідження формування мікрофібрилярної структури вперше були проведені у Київському національному університеті технологій та дизайну. В результаті було запропоновано та експериментально підтверджено механізм цього явища [134]. На обладнанні, яке застосовується для переробки полімерів, є зони, де розплав тече з широкого резервуару у вузький. Перехід може бути плавним (конвергентні канали) і різким (плоский вхід з кутом входу 180^0). За такої геометрії течії поздовжнє і зсувове деформування накладаються одне на одне, лінії потоку сходяться, утворюючи конус. На осі потоку діють лише розтягувальні напруги, які зароджуються далеко від входу в формувальний отвір, зростають за величиною і досягають максимуму уже в самому отворі [3,68]. На прикладі суміші поліоксиметилен/співполіамід (ПОМ/СПА) показано, що по мірі того, як у віскозиметричному резервуарі виникають розтягувальні напруги, краплі ПОМ починають деформуватися і орієнтуватися в напрямку ліній току в матриці СПА. Витягнута форма крапель зумовлює їх контактування через тонкі прошарки полімеру-матриці і утворення рідких струменів (фібрил), деформування і стоншення яких триває, доки розтягувальні напруги не досягнуть максимального значення. Це має місце, коли

відстань до входу в канал складає (0,2-0,3) від його діаметра. В подальшому напруги релаксують, що супроводжується незначним збільшенням діаметрів мікрофібрил та порушенням їх паралельності. В каналі формувального отвору під дією зсувових напруг струмені знову витягуються і стають паралельними. Таким чином, утворюється структура, яка являє собою суцільну фазу дисперсійного середовища, наповнену десятками тисяч тонких струменів дисперсної фази (рис. 1.12) [27].

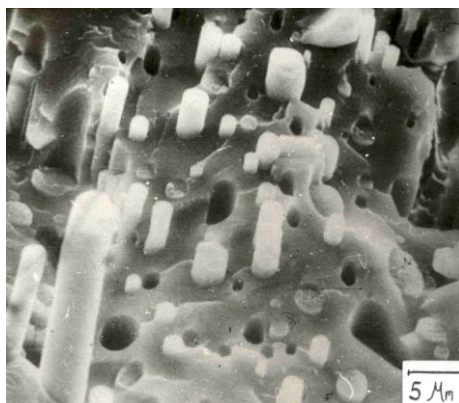


Рис. 1.12. Електронна мікрофотографія поперечного сколу екструдату суміші поліоксиметилен/співполіамід

Утворення мікрофібрил із окремих крапель дисперсної фази у входовій зоні формувального отвору підтверджено також мікроскопічними дослідженнями поздовжніх зрізів із зони віскозиметричного резервуару потоку суміші ПОМ/співполімер етилену з вінілацетатом (СЕВА) (рис.1.13) [27].

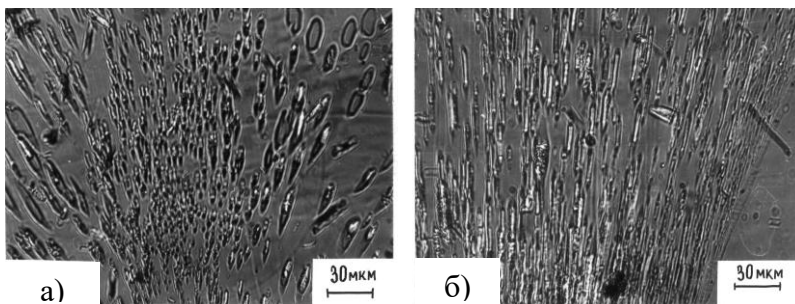


Рис.1.13. Мікрофотографії поздовжніх зрізів екструдатів суміші ПОМ/СЕВА:

а) на початковій стадії; б) ближче до входу у фільтеру

Як видно із рис. 1.13а, краплі полімеру дисперсної фази орієнтуються і деформуються в напрямку течії, коли починають зароджуватися в резервуарі розтягувальні напруги. Деформація досягає максимальних значень на осі потоку і зменшується по мірі зростання величини кута між напрямком течії та віссю обертання еліпсоїда (деформованої краплі ПОМ). Ступінь деформації збільшується з наближенням крапель ПОМ до входу у формувальний отвір фільтери (рис. 1.13б). Різний ступінь деформування крапель ПОМ в потоці за течії є однією із причин, поряд із агрегацією, утворення ПОМ мікрофібрил з широким розподілом за діаметрами.

1.3.2. Чинники, що впливають на формування мікрофібрилярної структури

1.3.2.1. Хімічна природа полімерів. Одним із найбільш дієвих факторів регулювання параметрів фазової структури є спорідненість (сумісність) компонентів, тобто можливість полімерів самочинно

змішуватися один з одним на рівні макромолекул. Низька спорідненість призводить до високого міжфазного натягу та ускладнює диспергування і деформацію компонентів при переробці розплавів. За повної їх сумісності утворюються гомогенні однорідні розплави. Найкраща сумісність досягається не між подібними за хімічною будовою полімерами, а у випадку, коли макромолекули компонентів мають функціональні групи, які доповнюють одна одну і можуть утворювати між собою водневі, іон-дипольні, диполь-дипольні зв'язки тощо. Ці типи міжмолекулярних взаємодій одержали назву специфічних взаємодій [135]. Для формування MFC вибирають несумісні полімери з певним ступенем взаємодії між їх макромолекулами, який забезпечить утворення перехідного шару достатньої протяжності та передачу напруг від матриці до дисперсної фази. В таблиці 1.1 наведені результати щодо впливу хімічної природи полімерів на середній діаметр мікрофібрил дисперсної фази (d) в матриці та масову долю типів структур, що утворюються за течії розплаву суміші [27]. Із досліджених сумішей мікрофібрилярна структура найгірше реалізується за течії розплаву ПЕ/СПА: поліетиленові фібрили мають максимальний діаметр, при цьому в екструдатах присутні інші типи структур (частинки, короткі фібрили, плівки). Це пов'язано з суттєвою різницею в хімічній природі вказаних полімерів, що обумовлює незначну протяжність міжфазного шару і слабку взаємодію між макромолекулами ПЕ і СПА.

Таблиця 1.1. Вплив хімічної природи компонентів суміші полімерів на формування мікрофібрилярної морфології

Назва суміші	Мікрофібрили		Доля інших типів структур, мас. %		
	<i>d</i> , мкм	доля, мас. %	короткі фібрили	частинки	плівки
ПЕ/СПА	9,0	81,2	1,6	0,2	17,0
ПОМ/ПС	8,1	98,6	-	-	1,4
ПОМ/СЕВА	5,5	100	-	-	-
ПОМ/ПВС	5,0	68,0	-	-	32,0
ПОМ/СПА	3,9	86,5	3,0	0,5	10,0

Для пари ПОМ/СПА сильні водневі зв'язки між їх функціональними групами сприяють достатньо високій сумісності компонентів на межі поділу фаз, тому мікрофібрили мають найменший середній діаметр. В той же час це може бути причиною утворення коротких фібрил і частинок за течії розплаву цієї суміші. Найбільш досконала морфологія формується в суміші ПОМ/СЕВА, в якій мікрофібрили ПОМ є єдиним типом структури. Щодо суміші ПОМ/ПВС, то обидва її компоненти – полярні полімери, між їх макромолекулами можуть утворюватися специфічні взаємодії, а міжфазний шар має достатню протяжність, що зумовлює формування таких фібрил ($d = 5,0$ мкм).

Таким чином, зміна хімічної природи полімерів дозволяє керувати процесами структуроутворення за їх течії завдяки впливу на взаємодію компонентів в міжфазному шарі та інтенсивність деформації. Для

формування мікрофібрилярних композитів найкраще підходять суміші зі специфічними взаємодіями між макромолекулами вихідних полімерів.

1.3.2.2. Реологічні властивості розплавів компонентів. На формування матрично-фібрилярної морфології значний вплив має ряд мікрореологічних процесів, а саме: деформація, капілярна нестабільність та коалесценція. Класичні дослідження деформації краплі в матричному середовищі показали, що вона залежить від співвідношення в'язкостей краплі полімеру дисперсної фази (η) і матриці (μ) ($K = \eta/\mu$), а також числа Вебера: $We = \mu \gamma r / \gamma_{\alpha\beta}$ (γ – локальна напруга зсуву, r – радіус краплі, $\gamma_{\alpha\beta}$ – міжфазний натяг). Для розплавів полімерів додатковим чинником є еластичність компонентів, яка опосередковано характеризується величиною рівноважного розбухання екструдатів (B) [68]. Деформація крапель одного полімеру в матриці іншого визначається напругами зсуву, які обумовлені в'язкістю, а також розподілом тиску навколо краплі, що виникає за рахунок еластичності компонентів суміші. Згідно з теорією класичної гідромеханіки, співвідношення в'язкостей компонентів повинне бути близьким до одиниці, а його відхилення в той чи інший бік сприяє збільшенню розміру диспергованих частинок. В розплавах полімерних дисперсій зміна співвідношення в'язкостей розплавів дисперсної фази і матриці (η/μ) та їх еластичностей (B_1/B_2) може змістити рівновагу в процесах деформації і коалесценції крапель та розпаду рідких циліндрів [27]. Експериментальні дані щодо впливу

реологічних властивостей полімерів суміші на формування мікрофібрилярної структури наведені в таблиці 1.2.

Кількісні мікроскопічні дослідження впливу співвідношення в'язкостей змішуваних полімерів на формування мікрофібрил в матриці проведені для багатьох сумішей [27]. Найбільш детально це питання вивчено на сумішах ПОМ/СЕВА складу 20/80 мас. %. Співвідношення в'язкостей полімеру дисперсної фази і матриці змінювалося в широких межах (0,65÷10,77) і досягалося за рахунок використання ПОМ з різною молекулярною масою і СЕВА з різним вмістом ацетатних груп. Аналіз даних табл. 1.2 свідчить, що найбільш чітко досліджуване явище виражено за співвідношення η/μ , близького до одиниці: середній діаметр мікрофібрил – мінімальний, відсутні небажані типи структур (плівки, частинки, короткі мікрофібрили).

Таблиця 1.2. Вплив реологічних характеристик компонентів суміші полімерів на формування мікрофібрилярної морфології

Назва суміші	η/μ	B_1/B_2	Мікрофібрили		Доля інших типів структур, мас. %		
			d , мкм	доля, мас. %	короткі фібрили	частинки	плівки
ПОМ/СЕВА	0,65	0,92	6,9	89,0	-	-	11,0
ПОМ/СЕВА	1,05	0,92	5,5	100	-	-	-
ПОМ/СЕВА	1,67	0,92	6,2	80,0	-	-	20,0
ПОМ/СЕВА	8,64	0,92	8,5	75,1	-	0,1	24,8
ПОМ/СЕВА	10,77	0,92	10,2	4,7	52,3	43,0	-
ПОМ/ПВС	0,31	0,80	5,0	68,0	-	-	32,0
ПЕ/СПА	1,00	2,4	9,0	81,2	1,6	0,2	17,0

За умови, якщо в'язкість розплаву полімеру дисперсної фази на порядок перевищує μ матриці, тільки незначна частина ПОМ утворює безперервні мікрофібрили, а решта його знаходиться в екструдаті у вигляді коротких волоконць і частинок. В цьому випадку краплі ПОМ, проходячи входову зону, слабко деформуються і майже не утворюють безперервні мікрофібрили, а зберігають в екструдаті вихідні розміри. Це узгоджується з теоретичними узагальненнями та експериментальними результатами щодо важливої ролі в'язкості дисперсійного середовища у формуванні морфології полімерних композицій [68]. Для суміші ПЕ/СПА навіть за найкращого співвідношення в'язкостей розплавів ($\eta/\mu = 1$) ступінь деформації дисперсної фази у 1,7 рази менший, порівняно з системою ПОМ/СЕВА. Це обумовлено високою еластичністю розплаву поліетилену ($B = 2,4$) і пов'язаною з нею протидією розтягу і зсуву крапель. Суттєва відмінність у в'язкостях розплавів ПОМ і СЕВА сприяє радіальній міграції крапель дисперсної фази до стінок капіляру і утворенню великої кількості плівок (32 мас. %).

Таким чином, співвідношення в'язкопружних властивостей і абсолютні значення в'язкостей та еластичностей розплавів змішуваних полімерів є важливими чинниками для формування мікрофібрилярної морфології в термодинамічно несумісних сумішах полімерів.

1.3.2.3. Склад суміші. Численні дослідження процесів структуроутворення в термодинамічно несумісних сумішах полімерів свідчать, що на формування

in situ мікрофібрил одного полімеру в матриці іншого суттєвий вплив проявляє співвідношення їх складових. При цьому вміст компоненту дисперсної фази може знаходитися в широких межах – (10,0÷50,0) мас. % та визначається хімічною природою і реологічними властивостями інгредієнтів [24,27,29,136]. Результати дослідження впливу складу суміші на мікроструктуру екструдатів наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. Залежність мікроструктури екструдатів сумішей від їх складу та хімічної природи компонентів

Співвідношення компонентів, мас. %	Типи структур			
	мікрофібрили		частинки, мас. %	плівки, мас. %
	\bar{d} , мкм	мас. %		
Суміш ПП/СПА				
20/80	3,6	86,4	6,4	7,2
30/70	4,0	82,7	8,3	9,0
40/60	7,8	45,7	1,9	52,4
50/50	Мікрофібрилярна структура не реалізується			
Суміш ПП/ПВС				
20/80	3.0	89,5	3,2	7,3
30/70	3.5	86,5	3,8	9,7
40/60	4.0	84,0	3,7	12,3
50/50	3.5	81,9	4,0	14,1
Суміш ПОМ/СЕВА				
10/90	5,2	100	-	-
20/80	5,5	100	-	-
30/70	8,0	96,7	-	3,3
40/60	9,5	93,3	-	6,7
50/50	5,9	40,8	-	59,2

Для всіх досліджених сумішей найбільш чітко процес реалізується за співвідношення дисперсної фази і матриці 20/80 мас. %: мікрофібрили є переважаючим типом структури в екструдатах, а їх діаметри мінімальні. Для складу 30/70 мас. % в сумішах посилюються процеси агрегації, що призводить до зростання діаметрів фібрил, а також долі плівок. За умови подальшого підвищення концентрації полімеру дисперсної фази в сумішах ПП/СПА і ПОМ/СЕВА, поряд із досить тонкими фібрилами, утворюється більше 50 мас. % шарових структур, тобто має місце інверсія фаз, яка припадає на діапазон співвідношень 40/60 і 50/50 мас. %. В той же час для суміші ПЕТФ/ПП мікрофібрилярна структура утворюється за вмісту ПЕТФ $\leq 30,0$ мас. %, що наглядно видно із електронних мікрофотографій залишків ПЕТФ після екстракції ПП із екструдатів сумішей ПЕТФ/ПП різного складу (рис. 1.14).

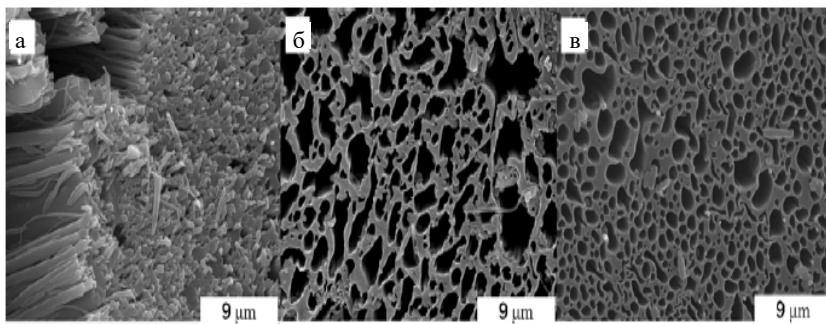


Рис. 1.14. Електронні мікрофотографії залишків ПЕТФ після екстракції ПП із екструдатів сумішей ПЕТФ/ПП складу, мас. %: а) 30/70; б) 40/60; в) 50/50

Для сумішей складів 40/60 і 50/50 мас. % складно визначити, який із полімерів є дисперсною фазою, а який – дисперсійним середовищем [29].

При цьому слід підкреслити, що в сумішах ПП/ПВС мікрофібрилярна морфологія має місце для усього дослідженого діапазону складів, включаючи область зміни фаз. За вмісту поліпропілену (20÷50) мас. % утворюються мікрофібрили із середнім діаметром (3,0÷4,0) мкм, що може бути зумовлено конкуруючим впливом на ступінь диспергування поліпропілену його концентрації та мікрореологічних процесів. Суміші ПП/ПВС містять гліцерин, який може виконувати роль не тільки пластифікатора ПВС, а й компатибілізатора даної системи. Очевидно, зниження міжфазного натягу сприяє уповільненню процесів коалесценції та підвищенню стабільності дисперсії. За вказаних умов зростання вмісту поліпропілену може сприяти формуванню мікрофібрил з меншими діаметрами. Це підтверджується методом математичного моделювання процесів змішування та гомогенізації розплавів сумішей, в результаті якого доведено, що ступінь диспергування повинен зростати зі збільшенням об'ємної концентрації дисперсної фази [137].

Таким чином, співвідношення компонентів суміші відіграє важливу роль у формуванні морфології полімерної дисперсії. Для низьких концентрацій полімеру дисперсної фази найбільш типовою структурою є мікрофібрилярна, навіть за суттєвої відмінності хімічної природи і реологічних властивостей змішуваних полімерів. З точки

зору отримання мікрофібрил безперервної довжини, вміст полімеру дисперсної фази повинен складати (20÷30) мас. %.

1.3.2.4. Стабільність мікрофібрил та розпад їх на краплі. Кінцева морфологія полімерної дисперсії є результатом рівноваги між такими мікрореологічними процесами, як деформація і розпад, міграція та коалесценція крапель дисперсної фази. Руйнування має місце як на стадії приготування композиції, так і при переробці у виробі та може відбуватися за умови, що сферична крапля продеформувалася і утворила еліпсоїд або ниткоподібний рідкий циліндр. При цьому сили поверхневого натягу, які прагнуть утримати сферичну форму краплі, не можуть протидіяти силам, які деформують і руйнують її. Встановлення закономірностей розпаду рідких струменів (мікрофібрил) є важливим для керування процесами змішування і формування мікрофібрилярної структури в композитах. Для збереження утвореної морфології необхідно уповільнити розпад мікроструменів.

Перше теоретичне дослідження розпаду рідкого циліндра було виконано Томотікою на системах, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище були ньютонівськими рідинами [138]. Проаналізувавши гідродинамічну стабільність струменя, він показав, що причиною його розпаду є виникнення на поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда яких зростає експоненціально в часі:

$$a = a_0 \exp(q \cdot t_{ж}), \quad (1.1)$$

де: a_0 – початкова амплітуда збурення, q – коефіцієнт нестабільності, $t_{ж}$ – час життя струменя

Коефіцієнт нестабільності є складною функцією хвильового числа і співвідношення в'язкостей фаз (K). Струмінь руйнується за умови, що величина амплітуди збурення стає рівною його радіусу. Час життя прямо пропорційний в'язкості рідини, радіусу циліндра і обернено пропорційний поверхневому натягу:

$$t_{ж} = \eta R / \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.2)$$

За своєю природою руйнування рідкого циліндру є перехідним явищем. Перед його розпадом утворюються потовщення і стоншення, що зумовлює збільшення поверхневої енергії, а руйнування є результатом прагнення системи до її зменшення. Згідно з теорією Томотіки, кожному значенню співвідношення в'язкостей (K) відповідає певна довжина хвилі, при виникненні якої рідкий циліндр є максимально нестабільним. Стійкість струменів у потоці підвищується на декілька порядків, що обумовлено нерівномірністю росту амплітуди руйнівної хвилі [138].

Для в'язкопружних рідин форма і стабільність крапель в потоці визначаються не тільки зсувовими напругами, які виникають за в'язкої течії, але й напругами, зумовленими розподілом тиску навкруги краплі, тобто їх еластичністю. Дослідження закономірностей розпаду полімерних рідких струменів показали, що, як і для ньютонівських рідин, механізм їх руйнування також полягає в формуванні на поверхні збурень хвильового

характеру, а змінні, які контролюють деформацію краплі, визначають і критичні умови руйнування циліндру, що утворився. Такими змінними є співвідношення в'язкостей розплавів змішуваних полімерів і число Вебера [27,139].

Стійкість рідкого полімерного струменя в матриці іншого визначається коефіцієнтом нестабільності, який є складною функцією хвильового числа (X), співвідношення в'язкостей дисперсної фази і дисперсійного середовища ($K = \eta/\mu$) та величини міжфазного натягу між циліндром і матрицею ($\gamma_{\alpha\beta}$) [139]:

$$q = \left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\eta R} \right) F(X, K) \quad (1.3)$$

Для дослідження закономірностей розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого була розроблена методика [139,140], основана на вимірі швидкості росту капілярних хвиль, відповідно до класичної теорії Томотіки. Поздовжні зрізи екструдатів сумішей розміщали на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру зі швидкістю 0,6 град/сек і фотографували різні стадії процесу розпаду. Окрему мікрофібрилу можна розглядати як рідкий циліндр у розплаві матричного полімеру, який є термодинамічно нестійким через не вигідне співвідношення поверхні до об'єму. За відповідної температури він починає руйнуватися в місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадається на ланцюжок крапель (рис. 1.15) [140].

З отриманих фотографій визначали діаметри вихідних мікрофібрил (d_0) і варікозних потовщень (d_e),

радіуси крапель (r) і максимальну довжину хвилі збурення (λ_m), як відстань між центрами сусідніх крапель. Після цього розраховували початковий радіус струменя (R), хвильове число ($X = 2\pi R / \lambda_m$), приведений час життя ($t_{жс} / R$), коефіцієнт нестабільності (q) і величину поверхневого натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$) на межі поділу фаз. За час розпаду ($t_{жс}$) приймали термін, на протязі якого руйнувалася основна маса струменів у зрізі.

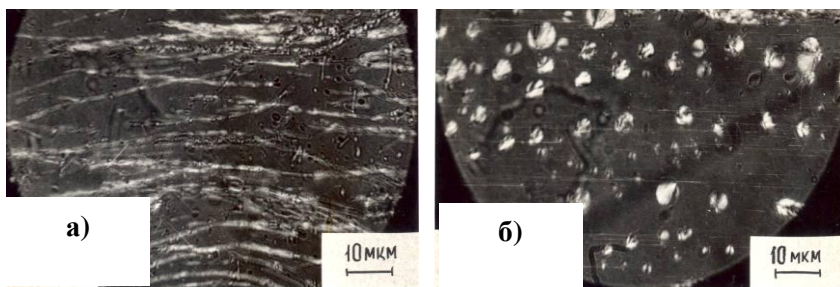


Рис. 1.15. Мікрофотографії поздовжніх зрізів екструдатів суміші ПОМ/СЕВА за температур, °С: а – 150; б – 165

Фіксували найнижчу температуру, за якої розпадалися майже всі мікрофібрили. Ця температура і визначає область експлуатації виробів із них, отриманих переробкою даної суміші полімерів.

З використанням методики [140] досліджено закономірності розпаду в'язкопружних полімерних струменів в системах з різними хімічною природою, співвідношенням в'язкостей і еластичностей розплавів компонентів (табл. 1.4) [27,32-35,79].

Таблиця 1.4. Залежність параметрів кінетики розпаду рідких струменів та міжфазного натягу від хімічної природи і реологічних властивостей компонентів сумішей

Назва суміші	Співвідношення		Коефіцієнт нестабільності	Час життя, сек.	Приведений час життя, сек./мкм	Поверхневий натяг, мН/м
	в'язко-стей	еластич-ностей				
ПОМ/СЕВА	0,91	0,93	0,0243	120	46,9	1,30
ПОМ/СЕВА	1,67	0,93	0,0196	300	195,0	1,90
ПП/СПА	0,33	1,31	0,0398	32,6	38,9	2,36
ПП/СПА	0,51	1,57	0,0418	56,2	47,4	2,60
ПП/ПВС	0,83	1,43	0,0375	317	259	0,73

Із табл. 1.4 видно, що значний вплив на закономірності руйнування рідких струменів мають в'язкопружні властивості. Для однієї і тієї ж пари полімерів час життя зростає з підвищенням в'язкості компоненту дисперсної фази, що узгоджується з рівнянням (1.2), тобто, якщо крапля є високов'язкою, то вона може бути видовжена до циліндру малого радіусу, який залишиться стабільним тривалий час. Систематичні дослідження щодо впливу хімічної природи компонентів на стійкість рідких струменів показали, що в'язкопружні властивості дисперсійного середовища мають більший вплив на їх стабільність, ніж характеристики дисперсної фази [27].

Хімічна природа змішаних полімерів також визначає стабільність полімерних циліндрів в матриці (табл.1.4). Так, час життя мікрофібрил в сумішах ПОМ/СЕВА і ПП/ПВС майже у 5 разів вищий, ніж у ПП/СПА, що обумовлено різним ступенем взаємодії між компонентами у перехідному шарі. Непрямою характеристикою сумісності макромолекул полімерів у зоні їх контакту є величина міжфазного натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$), за якою можна судити про поверхневу енергію, структуру і протяжність перехідного шару. Експериментальне вимірювання величини $\gamma_{\alpha\beta}$ у сумішах полімерів (особливо в розплавах) є дуже складним. З використанням теорії дестабілізації рідкого циліндру під дією хвиль руйнівного збудження було розроблено метод визначення міжфазного натягу в розплаві двох полімерів, один із яких знаходиться у вигляді рідких струменів в матриці іншого. Для визначення величини поверхневого натягу запропоновано формулу [139]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{q\mu d_0}{\Omega f(X, K)} \quad (1.4)$$

де: q – тангенс кута нахилу кривої залежності $\ln 2(d_e - d_0)/d_0$ від тривалості нагріву;

Ω – табульована функція, яка визначається з кривої залежності $X = f(\lg K)$.

Величина $\gamma_{\alpha\beta}$, розрахована за даними кінетики розпаду, досягає найбільших значень у сумішах ПП/СПА (табл.1.4). Це обумовлено низькою спорідненістю між сегментами макромолекул неполярного поліпропілену і

полярного співполіаміду на межі поділу фаз. Утворення специфічних взаємодій між функціональними групами ПОМ і СЕВА спричиняє виникнення міжфазного шару достатньої протяжності та знижує величину поверхневого натягу. Як видно із рівняння 1.3, існує прямий зв'язок між стійкістю рідких струменів до руйнування і величиною міжфазного натягу, тобто зменшення значень $\gamma_{\alpha\beta}$ (за однакових інших умов) підвищуватиме їх стабільність.

Виконані дослідження свідчать, що теоретичні закономірності щодо стабільності рідких струменів, встановлені для ньютонівських рідин, якісно підтверджуються і для в'язкопружних систем. При цьому є значні відмінності у розмірних характеристиках параметрів розпаду, а саме: довжина хвилі збурення і розмір утворених крапель для полімерних сумішей більші, ніж для ньютонівських [27,139]. Зростання амплітуди руйнівної хвилі на заключних стадіях розпаду сповільнюється. Розраховані за формулою 1.2 і експериментально визначені величини часу життя полімерного циліндра відрізняються між собою на (2÷3) порядки. Висока еластичність розплавів компонентів дисперсної фази і матриці ускладнюють формування мікрофібрил одного компонента в матриці іншого.

1.3.2.5. Технологічні параметри переробки сумішей.

Керування морфологією полімерних дисперсій може здійснюватися також шляхом варіювання умов їх течії. Величина напруги зсуву (τ) є одним із визначальних параметрів для реалізації процесу формування мікрофібрил одного полімеру в матриці іншого. За

невисоких значень τ краплі дисперсної фази слабо деформуються і фібрили не утворюються. Значні напруги зсуву також несприятливо впливають на формування мікрофібрилярної структури. Існує оптимальна величина τ , за якої єдиним або переважаючим типом структури в екструдаті є мікрофібрили [27]. При переробці розплавів сумішей полімерів на екструзійному обладнанні утворення струменів дисперсної фази в матриці відбувається під дією зсувових і розтягувальних напруг в зоні переходу розплаву із широкого резервуару у вузький. Стабільність форми фібрил визначається часом їх розпаду, як термодинамічно нестійких, та тривалістю перебування в формувальному отворі [141]. Поле розтягувальних напруг в більшій мірі деформує частинки, в порівнянні із зсувовою течією, проте за високого градієнта швидкості зсуву зростає також і величина деформації [26,142]. В роботі [26] на прикладі суміші полілактид/полівініловий спирт показано, що сферичні і еліпсоїдальні частинки ПЛ видовжуються та зливаються у струмені по мірі зростання швидкості екструзії. При цьому коалесценція між більшими краплями протікає інтенсивніше, а краплі з діаметрами меншими за 150 нм практично не об'єднуються. Перехід стрижнеподібних частинок дисперсної фази ПЛ у безперервні тонкі фібрили в матриці ПВС відбувається у точці, в якій осьовий градієнт швидкості досягає максимального значення. Величину напруг при переробці суміші ПП/СПА на одношнековому екструдері регулювали шляхом зміни розмірів комірок у фільтраційних сітках та

величини тиску [143]. Показано, що найбільш досконала морфологія (співвідношення між кількістю і розмірами ПП мікрофібрил та числом небажаних структур є найкращим) утворюється за тиску $70 \cdot 10^5$ Па і розмірі комірок 30 мкм. Підвищення зсувових і розтягувальних напруг за тиску $90 \cdot 10^5$ Па обумовлює зменшення діаметрів фібрил. Проте, при цьому зростає кількість частинок в стренгах, що є результатом розпаду струменів через їх капілярну нестабільність, яка збільшується зі зниженням діаметрів фібрил. Зміна напруги зсуву по радіусу формувального отвору суттєво впливає на неоднорідність мікроструктури екструдату, яка проявляється у формуванні волокнистої оболонки безперервної довжини, наповненої мікрофібрилами [27].

Для збереження сформованої структури за течії по капіляру формувального отвору важливу роль відіграють його розмірні характеристики. Так, на прикладі суміші поліамід/рідкокристалічний полімер було встановлено, що в області звуження формувального отвору утворюються струмені, які зберігають стабільність форми при екструзії через капіляр зі співвідношенням довжини до діаметра $(L/D) = 10$ [141]. Для капіляру з $L/D=40$ деформація частинок дисперсної фази і формування струменів не спостерігалось. Відсутність фібрилярної структури дисперсної фази за течії по довгому капіляру пов'язана з високими зсувовими напругами, які викликають руйнування рідких циліндрів на краплі. Це обумовлено тим, що час розпаду фібрил дисперсної фази значно

менший за середній термін їх перебування в капілярі. Важливим фактором, що впливає на утворення матрично-фібрилярної структури, є коалесценція. Інтенсивна взаємодія частинок, що має місце за високої концентрації дисперсної фази або через геометричні обмеження, зумовлює численні їх зіткнення і подальшу агрегацію. Цей процес призводить до зміни форми та розміру крапель дисперсної фази.

Для переробки сумішей полімерів у виробі широко застосовуються канали з конічною входною зоною (конвергентні канали), оскільки це дозволяє більш рівномірно розподілити напруги та виключити високі локальні градієнти швидкостей. На прикладі сумішей ПОМ/СЕВА досліджено вплив величини кута входу у фільтру (40, 60, 90, 120 і 180⁰) на формування мікрофібрилярної структури [27]. Встановлено, що ПОМ мікрофібрили утворюються за всіх досліджених кутів входу в капіляр. Проте, його величина суттєво впливає на кількісні показники процесу: мікрофібрили мають мінімальний діаметр та найвищу однорідність розподілу за діаметрами за кута входу 120⁰. Це пояснюється тим, що у конвергентному каналі має місце більш прискорена течія, у порівнянні з плоским входом, тобто напруги зростають по мірі того, як розплав тече із резервуару у входову зону, де досягаються максимальні швидкості [68]. Крім того, за такого кута входу відсутні застоїні зони, в яких затримується розплав та зростають розміри крапель дисперсної фази за рахунок агрегації.

Формування волокон і плівок із розплавів полімерів завжди пов'язане з їх поздовжньою деформацією по виході з формувального отвору, яку оцінюють за величиною фільтрної витяжки (Φ) та розраховують за співвідношенням:

$$\Phi = (v_1/v_2)100 (\%) \quad (1.5)$$

де v_1 – швидкість прийому нитки; v_2 – швидкість витікання розплаву з формувального отвору

Дослідження сумішей полімерів різної хімічної природи підтвердили суттєву зміну мікроструктури екструдатів у полі поздовжнього градієнта швидкості: відбувається подальша деформація вже утворених струменів та фібрилізація плівок і грубих мікрофібрил [27]. В залежності від складу і природи полімерів можуть формуватися нові плівки в результаті зменшення відстані між фібрилами. Поздовжня деформація сприяє зниженню діаметра екструдату та його швидкому охолодженню, що обумовлює зменшення вмісту частинок і коротких фібрил. Ступінь поздовжньої деформації полімеру в суміші визначається інтенсивністю взаємодії з іншим компонентом на межі поділу фаз. За недостатньої взаємодії полімерів при поздовжній деформації розплаву суміші може мати місце руйнування одного з них, якщо кратність витягування перевищує допустиме значення для цього полімеру. Дослідженнями структури композиційної монопілки із суміші ПОМ/СПА встановлено, що після поздовжнього деформування в ній зберігається мікрофібрилярна структура, тобто матриця СПА, армована

ПОМ мікрофібрилами з діаметрами ≈ 100 нм [27]. На прикладі сумішей ПОМ/СЕВА і ПОМ/СПА показано, що в діапазоні значень $\Phi = (0\div 1000)$ % середній діаметр мікрофібрил змінюється обернено пропорційно кореню квадратному з кратності фільтрального витягування [27]. Це свідчить про те, що компоненти витягуються з однаковою кратністю у полі поздовжнього градієнта швидкості, незважаючи на велику різницю в здатності до деформації розплавів кожного з них. Деформацією стренг ПЕТФ/ПП за температури 85°C досягнуто максимальну орієнтацію фібрил ПЕТФ в матриці ПП, зменшення їх діаметрів і збільшення довжини [29]. При дослідженні матрично-фібрилярної структури в сумішах ПП/ПС і ПЕ/ПА-6 показано, що в полі поздовжнього градієнту деформації диспергований ПС утворював високоорієнтовані фібрили в матриці ПП, які мігрували до поверхні композиційної стренги, а мікрофібрили ПА-6 в матриці ПЕ, навпаки, переміщувалися до її центру. Для невитягнутих зразків явище міграції не спостерігалось [144,145].

Важливим чинником, що визначає морфологію, яка утворюється за течії розплавів сумішей, є температура їх переробки. Так, було показано, що несумісні системи ПОМ/СПА, ПОМ/СЕВА і ПОМ/ПС здатні до течії за температур нижчих, ніж температура плавлення полімеру дисперсної фази [27]. При цьому в екструдаті містяться частинки ПОМ вихідних розмірів. Для вказаних сумішей за температури екструзії ($175\div 220$) $^{\circ}\text{C}$ формується мікрофібрилярна морфологія, а кількість частинок і плівок

суттєво залежить від температури розплаву. За температури 190 °С в екструдаті ПОМ/СЕВА формуються тільки фібрили з середнім діаметром 5,5 мкм. Підвищення або зниження температури переробки обумовлює погіршення структури екструдату – певна кількість поліоксиметилену утворює короткі мікрофібрили і частинки.

Таким чином, для формування комнозитів з мікрофібрильною структурою необхідним і достатнім є виконання таких умов:

- вибір термодинамічно несумісних полімерів, здатних до специфічних взаємодій між макромолекулами компонентів в процесі переробки, в яких досягається тонке диспергування одного полімеру в масі іншого та утворюється перехіний шар достатньої протяжності;

- вміст компоненту дисперсної фази повинен складати $\leq 30,0$ мас. % ;

- співвідношення в'язкостей і еластичностей розплавів інгредієнтів повинно бути близьким до одиниці;

- забезпечення стабільності рідких струмів (мікрофібрил) в матриці після виходу розплаву із формувального отвору;

- використання екструзійного обладнання з певною геометрією формувальних пристроїв для реалізації заданих зсувових і розтягувальних напруг;

- вибір оптимальних технологічних параметрів переробки (температура, тривалість, ступінь поздовжньої деформації тощо).

1.4. Мікрофібрилярні нанонаповнені полімерні композити та тонковолокнисті вироби на їх основі

1.4.1. Формування мікрофібрилярної структури в нанонаповнених полімерних дисперсіях. Утворення мікрофібрил (мікрОВОЛОКОН) одного полімеру в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес формування надтонких волокон, в якому діаметр і кількість філаментів не залежать від числа отворів у філь'єрі, а визначаються хімічною природою, реологічними властивостями компонентів суміші та явищами на межі поділу фаз. З точки зору термодинаміки, сферична форма крапель є найбільш стійкою, і їх утворення в розплаві суміші полімерів обумовлюється мінімізацією поверхні поділу фаз, а розмірні характеристики залежать від співвідношення в'язкостей компонентів суміші і величини міжфазного натягу [146]. Введення нанонаповнювачів в розплав сумішей полімерів сприяє формуванню розвиненого перехідного шару, який значною мірою впливає на мікрореологічні процеси за їх течії (деформація крапель, злиття у рідкі струмені та розпад, міграція дисперсної фази по радіусу формувального отвору тощо), що відкриває широкий спектр можливостей регулювання морфології полімерних дисперсій.

Додавання НЧ в невеликій кількості дозволяє отримати стійкі несферичні форми компоненту дисперсної фази: мікрострумені, коалесцентні кластери, ланцюги, мережива. Так, для суміші полімерів поліамід-6/полістирол

і полілактид/поліуретан показана можливість регулювання форми і стабільності частинок дисперсної фази в часі за рахунок введення усього (1÷3) мас. % нанокремнезему [72,147,148]. При цьому неправильна форма окремих доменів і фібрил залишається незмінною впродовж однієї години після зупинення потоку. Встановлену стабілізацію структури дисперсій автори пояснюють обмеженням релаксаційних процесів в полімерних ланцюгах завдяки присутності в них НЧ або утворенням мережевих структур та дискретних доменів неправильної форми через високу здатність наночастинок кремнезему об'єднуватися в ланцюги і покривати поверхню крапель, сприяючи їх злипанню.

Найбільш ефективно можна керувати формою частинок дисперсної фази за умови переважної локалізації нанодобавки на межі поділу полімер/полімер. При цьому змінюється інтенсивність взаємодії між краплями, які можуть або об'єднуватися в рідкі струмені, або частково зливатися з утворенням доменів неправильної форми. Коалесценція рідких крапель в присутності міжфазно-адсорбованих сферичних наночастинок діоксиду кремнію відбувається в несумісних полімерних сумішах, коли вони накопичуються в міжфазному шарі ближче до матриці [149,150]. Найчастіше кластеризація крапель дисперсної фази, покритих наночастинами, відбувається за кращої їх спорідненості з матричним компонентом. Селективна локалізація НЧ глини на межі поділу фаз в суміші ПС/поліметилметакрилат сприяє утворенню більш тонкої

крапельно-матричної морфології [151]. Шаруваті наноглини є ефективними модифікаторами, які дозволяють змінювати морфологію суміші незалежно від насичення перехідного шару нанодобавкою. Це може бути обумовлено тим, що пласка форма частинок глини дозволяє їм краще адаптуватися до структури міжфазного шару. В той же час анізотропні частинки, наприклад вуглецеві нанотрубки, здатні впливати на форму крапель дисперсної фази тільки за умови повного насичення перехідного шару [152].

Дослідження щодо формування мікрофібрилярної структури в суміші поліетилентерефталат (ПЕТФ)/ПП, наповненій наночастинками оксиду титану, показали, що морфологія системи визначається вмістом та розміром НЧ, послідовністю змішування з інгредієнтами (попереднє диспергування в компоненті дисперсної фази чи матриці або одночасне змішування) та параметрами процесу [27,153,154]. В таблиці 1.5 наведені дані щодо впливу концентрації наночастинок діоксиду титану з діаметрами 300 нм на розмірні характеристики поліетилентерефталатних фібрил в матриці поліпропілену. Збільшення вмісту нанодобавки в суміші сприяє зменшенню середнього діаметра фібрил та підвищенню однорідності їх розподілу. Наночастинки діоксиду титану проявляють модифікуючий ефект незалежно від місця їх розташування, але він стає максимальним за їх переважної локалізації на межі поділу фаз.

Таблиця 1.5. Вплив вмісту діоксиду титану на діаметри ПЕТФ мікрофібрил

Склад суміші ПЕТФ/ПП/ TiO_2 , об. %	Мікрофібрили	
	середній діаметр, мкм	діапазон діаметрів, мкм
30/70/0	5,4	2,0÷9,2
24,5/73,5/2,0	1,4	1,6÷5,6
24,0/72,0/4,0	1,1	0,6÷4,5

Фундаментальні дослідження впливу нанонаповнювачів на мікро- та макрореологічні властивості розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів впродовж багатьох років проводяться у КНУТД. Для модифікації сумішей ПП/СПА та ПП/ПВС як нанонаповнювачі використовувалися: вуглецеві нанотрубки [12,155], кремнеземи з різною питомою поверхнею і функціональними групами [27,28,79-81] та комплексні речовини $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [34,36], $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і Ag/SiO_2 [35]. Встановлено, що в присутності всіх досліджених нанодобавок характер течії та структуроутворення не змінюються: в нанонаповнених системах, як і у вихідних, компонент дисперсної фази (поліпропілен) утворює мікрофібрили в матриці СПА і ПВС. На рис. 1.16 для прикладу наведені електронні мікрофотографії поперечного і поздовжнього сколів екструдату суміші ПП/СПА/ SiO_2 складу 30/70/1 мас. %, які свідчать про формування мікрофібрилярної структури за її течії [36]. При цьому діаметри мікрофібрил та співвідношення між іншими типами структур в екструдаті (частинки, плівки) залежать від хімічної природи мінеральних нанодобавок.

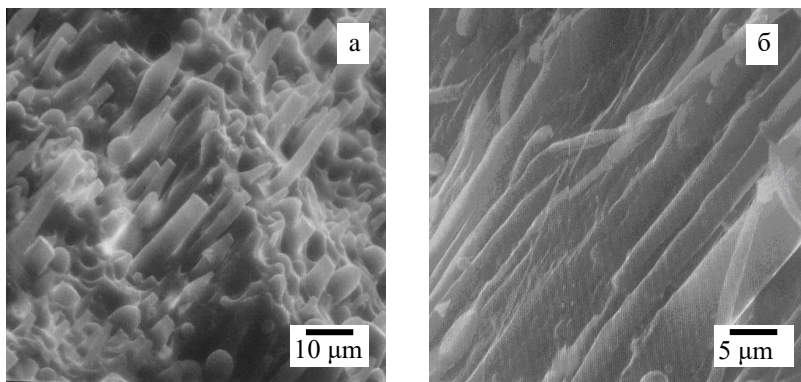


Рис. 1.16. Електронні мікрофотографії поперечного (а) і поздовжнього (б) сколів екструдату суміші ПП/СПА/SiO₂

Вплив типу нанонаповнювача на характеристики морфології екструдатів сумішей ПП/СПА і ПП/ПВС зі співвідношенням компонентів 30/70, які містять 1,0 мас. % добавки, наведено в таблиці 1.6.

Дані табл. 1.6 свідчать, що всі досліджені нанонаповнювачі проявляють модифікуючу дію – середній діаметр ПП мікрофібрил зменшується майже у 2 рази, а їх масова доля зростає до $\geq 90,0$ мас. %. Значний ефект обумовлений переважною локалізацією НЧ в перехідному шарі. Заповнення межі поділу фаз наночастинками досягалося, перш за все, використанням двостадійного змішування інгредієнтів, а також відсутністю взаємодії неполярних макромолекул ПП з полярною поверхнею мінеральних НЧ.

Таблиця 1.6. Вплив хімічної природи нанодобавок на характеристики мікроструктури екструдатів сумішей полімерів

Назва нанодобавки	Типи структур			
	мікрофібрили		частинки, мас. %	плівки, мас. %
	đ, мкм	мас. %		
Суміш ПП/СПА				
без добавок	4,0	82,7	8,3	9,0
кремнезем	2,0	91,0	0,1	8,9
метилкремнезем	2,6	84,4	2,1	13,5
оксид титану/кремнезем	1,8	95,0	1,2	3,8
срібло/кремнезем	2,7	94,2	1,2	4,6
срібло/глинозем	2,2	95,2	1,3	3,5
вуглецеві нанотрубки	3,2	93,4	1,2	5,4
Суміш ПП/ПВС				
без добавок	3,5	86,5	3,8	9,7
метилкремнезем	1,7	94,0	2,3	3,7
срібло/кремнезем	1,6	90,6	3,3	6,1

Міжфазно-адсорбовані нанодобавки покращують сумісність компонентів у перехідному шарі, про що свідчить зменшення величини поверхневого натягу (табл.1.7). Зниження міжфазного натягу закономірно призводить до зменшення діаметрів мікрофібрил завдяки мінімізації затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази. Зміна співвідношення між типами структур в бік зростання кількості ПП мікрофібрил є результатом підвищення стійкості рідких циліндрів до розпаду на краплі.

Таблиця 1.7. Вплив хімічної природи нанодобавок на величину міжфазного натягу та стійкість рідких струменів до розпаду

Назва нанодобавки	Поверхневий натяг, мН/м	Коефіцієнт нестабільності	Час життя, с	Приведений час життя, с/мкм
Суміш ПП/СПА				
без добавок	2,60	0,0418	56,2	47,4
кремнезем	0,60	0,0143	67,4	54,7
метилкремнезем	0,75	0,0250	75,0	62,4
оксид титану/кремнезем	0,41	0,0180	154,3	75,9
срібло/ кремнезем	0,54	0,0216	47,5	31,6
оксид алюмінію	0,49	0,0157	158,2	83,9
срібло/глинозем	0,32	0,0193	55,2	38,9
ВНТ	0,32	0,0186	52,4	46,3
Суміш ПП/ПВС				
без добавок	0,73	0,0375	317	259
метилкремнезем	0,47	0,0198	390	330
срібло/кремнезем	0,38	0,0211	390	378

Як відомо (див. рівняння 1.2 і 1.3), величина поверхневого натягу прямо пропорційна часу життя струменів і коефіцієнту їх нестабільності. Формування більш тонких мікрофібрил пов'язано також з тим, що тверді наночастинки в струменях ПП запобігають розпаду найтонших із них на краплі. Із електронних мікрофотографій (рис. 1.17) видно, що при введенні наночастинок TiO_2/SiO_2 в суміш ПП/СПА змінюються розмірні характеристики мікрофібрил, і вони набувають правильну циліндричну форму [34].

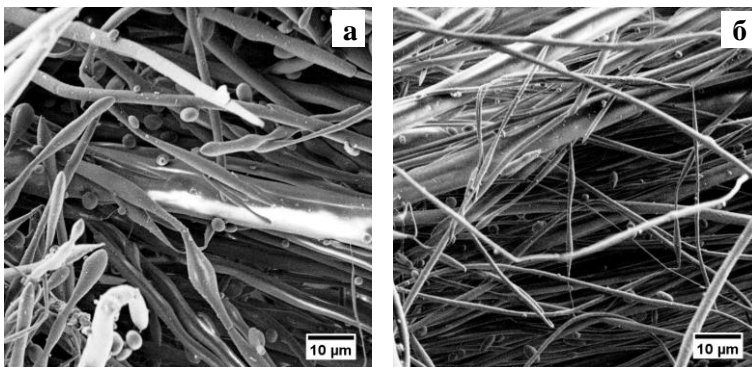


Рис. 1.17. Електронні мікрофотографії ПП мікрофібрил із суміші ПП/СПА/ TiO_2 / SiO_2 складу, мас. %: 30/70/0 (а); 30/69/1 (б)

При цьому практично відсутні так звані «варикозні» волокна, які утворюються в результаті незавершеного розпаду рідких струменів.

На морфологію несумісних сумішей полімерів також впливає вміст нанонаповнювача в композиції. Так, дослідження мікроструктури екструдатів суміші ПП/СПА, наповненої НЧ змішаного оксиду, показали, що введення в систему (0,1÷3,0) мас. % добавки сприяє підвищенню ступеню диспергування та однорідності розподілу частинок полімеру дисперсної фази в дисперсійному середовищі (рис. 1.18) [34].

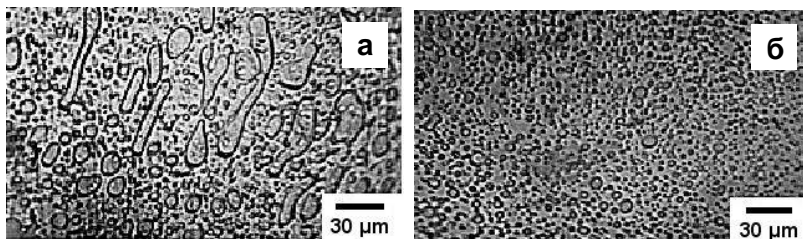


Рис. 1.18. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей ПП/СПА/ TiO_2 / SiO_2 складу, мас. %: 30/70/0 (а); 30/69/1 (б)

Аналіз залишків ПП після екстракції СПА свідчить, що за течії розплавів нанопоповнених сумішей має місце ефект фазового розподілу компонентів: полімер дисперсної фази утворює тонкі струмені, які залишаються у вигляді пучка мікрофібрил після розчинення полімеру матриці. Кількісні мікроскопічні дослідження показали, що поряд з мікрофібрилами безперервної довжини утворюються інші типи структур: частинки, плівки, короткі мікрофібрили (табл. 1.8).

Таблиця 1.8. Характеристики мікроструктури екструдатів сумішей ПП/СПА/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ *

Вміст $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ мас. %	Мікрофібрили					Частинки		Плівки, мас. %
	безперервні			короткі		d, мкм	доля, мас. %	
	d, мкм	доля, мас. %	σ^2 , мкм ²	d, мкм	доля, мас. %			
0	4,0	79,5	2,6	3,2	10,8	4,1	2,7	7,0
0,5	2,7	82,7	1,2	2,4	9,0	2,9	2,6	5,7
1,0	1,8	94,0	1,2	2,0	1,1	2,4	1,2	3,8
1,5	2,2	89,9	1,7	2,1	2,3	2,6	3,4	4,4
3,0	2,5	85,4	1,9	2,3	4,7	3,1	5,8	4,1

* за напруги зсуву $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па

Одержані дані підтверджують покращення процесу формування *in situ* мікрофібрил ПП за всіх досліджених концентрацій $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ – середній діаметр мікрофібрил безперервної довжини зменшується від 4,0 мкм (для вихідної суміші) до (1,8÷2,7) мкм (в залежності від концентрації добавки), зростає їх однорідність за діаметрами, судячи з величини дисперсії розподілу (σ^2). При цьому концентрація нанопоповнювача суттєво

впливає на розмірні характеристики фібрил і співвідношення між ними та іншими структурами в екструдаті. Діаметри мікрофібрил досягають мінімальних значень, а їх кількість стає максимальною за вмісту добавки 1,0 мас. % (табл. 1.8).

Формування більш досконалої морфології за всіх досліджених концентрацій змішаного оксиду є результатом зменшення величини поверхневого натягу на межі поділу фаз (табл. 1.9).

Таблиця 1.9. Вплив вмісту $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в суміші ПП/СПА на кінетику розпаду поліпропіленових струменів в матриці співполіаміду

Вміст $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, мас. %	Поверхневий натяг, мН/м	Коефіцієнт нестабільності	Час життя, сек.	Приведений час життя, сек./мкм
0	2,60	0,0347	32,6	24,5
0,5	0,87	0,0159	128,1	59,5
1,0	0,41	0,0180	154,3	75,9
3,0	1,52	0,0247	130,2	62,3

Дані табл. 1.9 свідчать, що в присутності нанонаповнювача зменшується величина поверхневого натягу, утворюється розвинений перехідний шар на межі поділу компонентів суміші та зростає стабільність рідких струменів. Максимальний вплив нанодобавки на морфологію екструдату має місце за мінімального значення міжфазного натягу. При цьому величина $\gamma_{\alpha\beta}$ зменшується до 0,41 мН/м проти 2,60 мН/м у вихідній суміші, а середній діаметр мікрофібрил знижується більше ніж у два рази

(табл. 1.8, 1.9). Подальше зростання кількості змішаного оксиду в системі призводить до збільшення величини міжфазного натягу і, відповідно, діаметрів мікрофібрил. Це можна пояснити тим, що при досягненні критичного вмісту нанодобавка (компатибілізатор) виділяється в окрему фазу, і її поверхнева активність падає. Зниженню діаметрів мікрофібрил також сприяє підвищення їх стійкості до розпаду: коефіцієнт нестабільності знижується, а час життя зростає (табл. 1.9).

Таким чином, вплив наповнювачів на формування морфології в розплавах термодинамічно несумісних сумішей полімерів проявляється через протікання ряду процесів: зменшення величини поверхневого натягу на межі поділу фаз і вільної поверхневої енергії змішування, зміни співвідношення в'язкостей і еластичностей фаз, виникнення значних взаємодій між макромолекулами полімеру та твердими частинками добавки, протидія коалесценції крапель завдяки їх фізичному екрануванню. Щодо механізму формування мікрофібрил компоненту дисперсної фази в матриці погляди вчених дещо розходяться. Деякі із них вважають, що утворення мікрофібрил ПЕТФ в матриці ПП в сумішах ПП/ПЕТФ, наповнених наночастинками TiO_2 , відбувається на стадії витягування композиційного екструдату[154]. Результати досліджень, виконаних в КНУТД, свідчать, що тип структури полімерних дисперсій закладається ще у входній зоні формувального отвору: при переході із широкого резервуару у вузький краплі дисперсної фази деформуються та зливаються у рідкі струмені.

Компатибілізуюча дія нанонаповнювачів покращує протікання цього процесу. На нашу думку, орієнтаційне витягування забезпечує подальше зменшення діаметрів мікрофібрил. Додатковим чинником, який зумовлює вдосконалення мікрофібрилярної морфології нанонаповнених систем, є підвищення термодинамічної стабільності струменів малих діаметрів завдяки тому, що на наночастинках гаситься амплітуда хвилі руйнівного збурення [34,36]. Разом з тим, механізми впливу нанонаповнювачів (особливо різної геометричної форми) на морфологію сумішей все ще залишаються предметом дискусій та потребують подальших досліджень і теоретичних узагальнень.

Виходячи із вище перерахованого, можна зробити висновок про те, що вплив наночастинок на формування мікрофібрилярної морфології термодинамічно несумісних сумішей визначається сукупністю таких чинників:

- хімічна природа інгредієнтів і склад композиції;
- вміст та морфометричні характеристики нанонаповнювача;
- реологічні властивості компонентів та співвідношення їх в'язко-пружних показників;
- величина поверхневого натягу на межі поділу фаз;
- ступінь сумісності полімерів суміші та міжфазна взаємодія;
- умови процесу змішування інгредієнтів;
- переважна локалізація наночастинок в об'ємі одного із компонентів або на межі їх поділу.

1.4.2. Вплив нанодобавок на властивості тонковолокнистих мікрофібрилярних матеріалів.

Зменшення діаметрів філаментів до мікро- і нанорозмірів значно покращує якість виробів на їх основі. Формування тонковолокнистих матеріалів (комплексні нитки і фільтри) переробкою розплавів сумішей полімерів дозволяє регулювати їх характеристики як за рахунок впливу на процес структуроутворення компоненту дисперсної фази в матриці, так і завдяки унікальним властивостям самих нанонаповнювачів.

Технологія одержання матеріалів із надтонких волокон шляхом переробки розплавів сумішей полімерів передбачає дві основні стадії: формування композиційних виробів (плівки, мононитки) з заданою структурою (ізотропна матриця, наповнена мікро- або нанофібрилами другого компоненту) та екстракція матричного полімеру інертним розчинником [27].

1.4.2.1. Нанонаповнені комплексні мікрофібрилярні нитки. Значною перевагою текстильних матеріалів із надтонких волокон є те, що вони повністю зберігають усі позитивні властивості традиційних синтетичних волокон: високі міцність, формо- та зносостійкість. В той же час, через дуже малий діаметр окремих філаментів в матеріалах на їх основі є безліч пор, завдяки чому може відбуватися вільна циркуляція повітря між шкірою людини та зовнішнім середовищем, а вироби із них характеризуються підвищеним комфортом («дихають») [19].

Виконані дослідження показали, що розплави нанонаповнених сумішей ПП/СПА і ПП/ПВС стабільно

переробляються у нитки і плівки на існуючому екструзійному обладнанні. Комплексні нитки із нанопоповнених ПП мікрофібрил одержували екстракцією матричного полімеру (СПА) водним розчином етилового спирту із композиційних монониток. Як модифікатори використовували вуглецеві нанотрубки [12], наночастинки кремнезему [27] або комплексні речовини на його основі [34,35]. В процесі переробки розплавів сумішей тверді наночастинки не перешкоджають деформації крапель ПП та їх злиттю у поздовжньому напрямку. Утворені мікрофібрили мають практично безперервну довжину, показники їх міцності і видовження при розриві лежать в межах для текстильних поліпропіленових ниток, сформованих за традиційною технологією. Комплексні нитки із нанопоповнених мікрофібрил характеризуються підвищеними механічними показниками, а ступінь їх зростання визначається хімічною природою нанодобавки (табл. 1.10).

Таблиця 1.10. Вплив хімічної природи нанодобавок на механічні властивості комплексних ниток із ПП мікрофібрил

Назва нанодобавок	Лінійна густина, текс	Міцність при розриві, МПа	Розривне видовження, %
без добавок	4,2	170	13,3
кремнезем	4,2	210	12,9
метилкремнезем	4,0	230	12,3
оксид титану/ кремнезем	4,1	240	12,6
срібло/кремнезем	3,9	250	11,1
вуглецеві нанотрубки	4,0	290	10,4

Як видно із табл. 1.10, модифіковані кремнеземи є більш ефективними нанодобавками, ніж вихідний SiO_2 . Введення вуглецевих нанотрубок забезпечує максимальні величини міцності при розриві, що є очікуваним результатом. При цьому властивості нанопоповнених комплексних ниток, як і сформованих із розплавів немодифікованих сумішей, значною мірою визначаються типом структур дисперсної фази в матриці: чим тонші мікрОВОлокна та менша кількість плівок, тим вищими є їх міцність і стійкість до деформації [27]. Гірші механічні показники комплексних ниток, одержаних із сумішей з добавками кремнезему (порівняно з іншими нанодобавками), обумовлені тим, що в їх структурі знаходиться значна кількість плівок (табл. 1.6,1.10).

В таблиці 1.11 наведені результати дослідження впливу вмісту змішаного оксиду ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) на властивості комплексних ниток із нанопоповнених ПП мікрофібрил.

Таблиця 1.11. Вплив добавок $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на властивості комплексних ниток

Вміст $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, мас. %	Міцність, МПа	Початковий модуль, МПа	Видовження, %	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$
0	160	2800	13,3	84
0,5	190	3500	11,8	135
1,0	240	3800	12,6	190
3,0	220	3400	11,7	210

Одержані результати свідчать, що їх міцність при розриві і початковий модуль значною мірою залежать від

концентрації добавки: її збільшення до 1,0 мас. % призводить до зростання цих показників у 1,5 і 1,3 рази відповідно. Максимальні величини досягнуті за вмісту добавки 1,0 мас. %, коли формується найбільш досконала мікрофібрилярна морфологія. Подальше підвищення вмісту наночастинок $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ супроводжується деяким погіршенням механічних характеристик ниток, що пов'язано зі зміною розмірних характеристик мікрофібрил та збільшенням долі інших типів структур (табл. 1.11).

Поліпропілен є гідрофобним полімером і сорбує (0,01÷0,02) мас. % вологи. Гігроскопічність ПП мікрОВОЛОКОН, визначена за величиною рівноважного поглинання води, більше ніж на порядок вища, порівняно з традиційними текстильними поліпропіленовими нитками (табл. 1.12).

Таблиця 1.12. Вплив хімічної природи нанодобавок на величину питомої поверхні та гігроскопічність поліпропіленових мікрОВОЛОКОН

Назва добавки	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Гігроскопічність, %
без добавок	84	0,17
SiO_2	244	0,35
Ag/SiO_2	230	0,31
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	190	0,48
ВНТ	270	0,24

Це обумовлено тим, що мікрОВОЛОКНА, сформовані в полімерній матриці, мають незвичайну структуру поверхні – вона не гладенька, а рівномірно покрита нанофібрилами по всій довжині [27]. Така будова забезпечує їм

розвинену питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) та високі сорбційні властивості. У нанонаповнених мікрофібрилярних матеріалів величина $S_{\text{пит}}$ зростає, порівняно з немодифікованими мікрОВОлокнами, і залежить від вмісту добавки та її хімічної природи (табл.1.11,1.12). Підвищення питомої поверхні нанонаповнених волокон покращує їх гігієнічні та сорбційні властивості. Так, адсорбція бактерій з водних розчинів модифікованими мікрОВОлокнами знаходиться на рівні кремнезему, який, як відомо, є ефективним адсорбентом і широко використовується в медицині [27].

Введення в структуру фібрил бактерицидних нанодобавок забезпечує мікрофібрилярним ниткам антимікробні властивості, які залежать від хімічної природи добавки [12,36]. Вуглецеві нанотрубки надають ниткам слабку біологічну активність. Використання комбінованих срібловмісних речовин сприяє затримці росту багатьох еталонних і клінічних штамів мікроорганізмів. Найбільш ефективними є нанодобавки, в яких НЧ срібла нанесені на поверхню мінеральних сорбентів (кремнезем, глинозем), оскільки вони поєднують антимікробну дію срібла в наностані з високими сорбційними та антиоксидантними властивостями основи. Комплексні нитки, наповнені наночастинками $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, є найбільш ефективними завдяки тому, що сам оксид алюмінію проявляє високу антимікробну активність до штамів мікроорганізмів [23]. Матеріали на основі нанонаповнених комплексних ниток здатні захищати від патогенної мікрофлори та можуть бути використані для створення нових виробів з покращеними

гігієнічними властивостями, в тому числі і захисних костюмів медичних працівників.

1.4.2.2. Модифіковані тонковолокнисті фільтрувальні матеріали. Переробкою розплавів нанонаповнених сумішей ПП/СПА/нанодобавка на черв'ячному пресі ЧП-45 через плоско-щілинну головку типу «риб'ячий хвіст» формували також композиційні плівки [27,36]. Після екстракції із них матричного полімеру одержували неткані пототна, основною структурною одиницею яких є нанонаповнені ПП мікрофібрили безперервної довжини. Як нанонаповнювач використали кремнезем та біфункціональні речовини на його основі – срібло/кремнезем та оксид титану/кремнезем, які вводили в кількості 1,0 мас. %. На рис. 1.19а наведено зображення зразка нетканого матеріалу, розтягнутого у поперечному напрямку, з якого видно, що мікроволокна в шарі розташовані паралельно між собою та зберігають орієнтацію в напрямку екструзії.

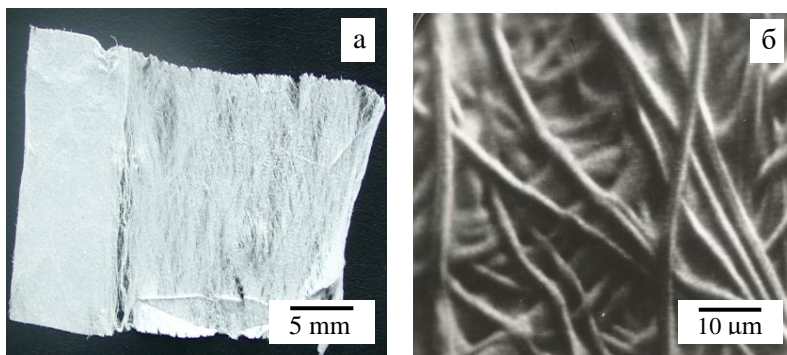


Рис.1.19. Мікрофотографія зразка нетканого матеріалу (а) та електронне зображення його поверхневого шару (б)

При цьому у поверхневому шарі під час процесу екстракції СПА вони частково втрачають паралельність (рис. 1.19б). Тонковолокнисті матеріали з такою впорядкованою однорідною структурою можуть бути використані як прецизійні фільтри. Основними показниками, що характеризують фільтрувальні матеріали (ФМ), є їх затримуюча здатність та продуктивність. Результати оцінки ефективності очищення атмосферного повітря від механічних частинок розміром (0,3÷1,0) мкм через модифіковані матеріали свідчать, що введення нанодобавок в структуру поліпропіленових мікрОВОЛОКОН забезпечує покращення їх експлуатаційних характеристик, порівняно з ФМ із вихідної суміші (табл. 1.13).

Таблиця 1.13. Вплив хімічної природи нанодобавок на ефективність очищення атмосферного повітря та продуктивність фільтрувальних матеріалів

Назва добавки	Ефективність, % (за частинками розміром, мкм)						Продук- тивність* дм ³ /м ² год
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	
без добавок	78,6	83,5	85,9	87,8	91,9	99,4	4050
SiO ₂	99,9	100	100	100	100	100	10650
Ag/SiO ₂	99,3	99,9	100	100	100	100	10840
TiO ₂ /SiO ₂	99,9	100	100	100	100	100	12230

* за тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па

Як видно із табл. 1.13, ефективність і прецизійність модифікованих ФМ різко зростають, особливо при очищенні від дрібних частинок. Підвищення затримуючої здатності фільтрів обумовлене, по-перше, вдосконаленням структури фільтрувального шару (зменшенням середнього

діаметра нанопоповнених ПП мікрофібрил майже у 2 рази, збільшенням їх кількості та більш правильною геометричною формою) (табл. 1.6, рис.1.17). Це є закономірним, оскільки величина пор у фільтрувальному шарі тим нижча, чим менші розміри його складових, а їх форма тим однорідніша, чим більш одноманітною і досконалою є форма структур, що утворюють фільтрувальний шар [158]. Другим важливим чинником, що забезпечує підвищення ефективності модифікованих тонковолокнистих ФМ, є те, що прецизійна фільтрація (очищення середовищ від домішок розміром $\leq 1,0$ мкм) відбувається не тільки за так званим ефектом «сита», а ще і за рахунок ряду фізико-хімічних процесів – ефекту доторкання, адсорбції, броунівської дифузії [158]. Завдяки цьому тонковолокнистий фільтрувальний матеріал може затримувати частинки з діаметрами у 5 разів меншими за розмір пор. Про вирішальне значення процесу адсорбції свідчить різке зростання питомої поверхні до $84 \text{ м}^2/\text{г}$ для вихідних і до $(190\div 244) \text{ м}^2/\text{г}$ для нанопоповнених ПП мікроволокон, в порівнянні з волокнами, сформованими за класичною технологією (табл.1.11, 1.12).

Проникність фільтрів визначається перепадом тиску по обидва боки фільтрувальної перегородки та опором матеріалу по відношенню до середовища, що фільтрується. Дослідження продуктивності ФМ по дистильованій воді показали її зростання для зразків, в структурі яких знаходяться наночастинки вихідного та модифікованих кремнеземів (табл. 1.13). Це важливий непередбачуваний результат, оскільки підвищення

прецизійності і ефективності фільтрів любого класу, як правило, супроводжується зменшенням їх проникності. Збільшення продуктивності, очевидно, обумовлене зниженням гідравлічного опору фільтрувального шару за рахунок кращої гідрофільності нанонаповнених ПП мікроволокон (табл.1.12). Додатковим фактором, який забезпечує максимальну продуктивність ФМ, модифікованого змішаним оксидом, очевидно, є здатність матеріалів з добавками наночастинок TiO_2 самоочищатися подібно листкам рослин, крилам комах тощо [19].

В залежності від галузей застосування фільтрувальні матеріали, окрім вказаних основних показників, повинні відповідати ряду додаткових вимог. В деяких випадках необхідно, щоб фільтрувальний шар не був джерелом росту мікроорганізмів, мав антимікробні властивості, витримував стерилізацію тощо. Адсорбційна здатність нанонаповнених фільтрувальних матеріалів по відношенню до бактерій знаходиться на рівні кремнезему марки А300. Вони проявляють також високу антимікробну та протигрибкову активність до еталонних і музейних тест-штамів мікроорганізмів і грибів [27,36].

Розроблені нанонаповнені поліпропіленові фільтрувальні матеріали мають достатню міцність, витримують 20-разову стерилізацію гострою парою і хімічними реагентами (водно-спиртовими розчинами та перекису водню) та регенеруються зворотнім током на 80 %.

Важливою перевагою методу одержання тонковолокнистого фільтрувального матеріалу шляхом

екстракції матричного полімеру із композиційної плівки з мікрофібрилярною структурою є можливість збільшення робочої поверхні фільтру. При цьому слід підкреслити, що на відміну від інших методів, в даному випадку гофрується плівка (тобто напівфабрикат), а не готовий фільтрувальний матеріал, що запобігає механічному пошкодженню і забрудненню фільтрувального шару та погіршенню його властивостей. Фільтри на основі нанопоповнених ПП мікрофібрил ефективно очищують питну воду, лікарські препарати, технологічні середовища харчової промисловості та медицини, повітря тощо.

Такими чином, створення полімерних нанокомпозитів, регулювання та дослідження їх властивостей є одним із найважливіших напрямків розвитку галузі нанотехнологій. Значний інтерес до таких матеріалів обумовлений тим, що вони поєднують низьку собівартість з комплексом унікальних характеристик, не притаманних вихідним полімерам. Введення нанопоповнювачів в розплави термодинамічно несумісних сумішей полімерів є одним із найбільш ефективних чинників регулювання процесу структуроутворення полімеру дисперсної фази в матричному. Це досягається за рахунок впливу нанодобавок на реологічні властивості вихідних компонентів та міжфазні явища: зменшення величини поверхневого натягу, підвищення ступеню диспергування і деформації крапель полімеру дисперсної фази та стабілізації струменів менших діаметрів. Встановлені закономірності дозволяють визначити ключові фактори, що забезпечують формування мікро- та

нанорозмірних однорідних за діаметрами мікрофібрил безперервної довжини як переважаючого типу структури полімерних нанокompозитів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРО- І МАКРОРЕОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В РОЗПЛАВАХ НЕСУМІСНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ

2.1. Математичні методи моделювання структури та реологічної поведінки полімерних дисперсних систем

Вивчення особливостей течії полімерних дисперсних систем знаходиться в центрі уваги дослідників багатьох розвинених країн світу, оскільки дозволяє керувати мікро- і макрореологічними процесами при їх переробці та створювати вироби із заздалегідь визначеними властивостями. На сьогодні накопичена значна кількість експериментальних даних і сформульовано ряд емпіричних залежностей, які з достатньою точністю описують особливості реологічної поведінки розплавів сумішей полімерів, проте в цілому в механіці дисперсних систем спостерігається помітне відставання теоретичних досліджень від експериментальних. При вирішенні багатьох наукових і практичних задач прогнозування і контролю фазової морфології полімерних систем важливу роль відіграють методи математичного моделювання.

Будь-яке теоретичне дослідження по створенню математичних моделей починається з встановлення реологічних рівнянь стану, які зв'язують тензор напруг в суспензії з кінематичними характеристиками течії та дозволяють замкнути систему рівнянь руху, отриманих на

підставі загальних законів механіки. Для побудови реологічних рівнянь стану дисперсних систем використовуються феноменологічний (макроскопічний) і структурний (мікроскопічний) підходи, а в останні роки їх об'єднання – структурно-феноменологічний. Феноменологічний підхід базується на припущенні того, що середовище є безперервним і однорідним. Рівняння стану за такого підходу створюються на основі загальних законів класичної механіки і феноменологічної термодинаміки за деяких припущень відносно властивостей середовища (нестабільність, ізотропність, пружність тощо). Використання сучасних методів математики – тензорного аналізу, теорії груп, функціонального аналізу дозволяє отримати залежність тензора напружень від кінематичних параметрів та інших характеристик, які визначають характер течії, в досить загальному вигляді, що безперечно є сильною стороною феноменологічного підходу [159-161]. Структурний підхід описує реологічні властивості систем на основі дослідження поведінки за течії їх складових елементів. При цьому макроскопічні характеристики дисперсій виражаються через осереднення параметрів мікроструктури і дисперсійного середовища. Першою роботою, в якій використано структурний підхід для вивчення поведінки розведених суспензій, було дослідження Ейнштейна [162]. Ним запропоновано рівняння для визначення ефективної в'язкості (μ_{ef}) суспензії:

$$\mu_{ef} = \mu (1 + 2,5 \Phi) \quad (2.1)$$

де μ – в'язкість рідини; Φ – об'ємна концентрація зважених частинок

Енергетичний підхід Ейнштейна був широко використаний іншими авторами для визначення μ_{ef} розведених суспензій з частинками різної геометричної форми [163,164]. Недоліком цього методу є те, що, визначаючи скалярну функцію – в'язкість, неможливо відповісти на основне питання – який вигляд має реологічне рівняння стану суспензії.

Для дослідження поведінки дисперсних систем з позиції структурного підходу застосовується також динамічний метод Ландау [165]. При цьому збурення швидкості та тиску, які вносяться в течію дисперсійного середовища зваженою частинкою, використовуються для знаходження тензора напруг, що обумовлений цими збуреннями. З використанням вказаного методу отримані реологічні рівняння стану розведених суспензій жорстких сферичних частинок [166] та концентрованих дисперсних систем з жорсткими і деформівними частинками [167,168]. Найбільш розповсюдженими гідродинамічними моделями мікроструктури суспензій жорстких частинок є кульки, одномірні “гантелі”, циліндричні палички, еліпсоїди, диски, а для деформівних зважених частинок – пружні і в'язко-пружні сфери та еліпсоїди [169,170]. Сильною стороною структурного підходу є те, що при вибраній моделі частинок всі величини, які входять в реологічні рівняння стану, визначаються теоретично як функції

параметрів, що характеризують мікроструктуру і дисперсійне середовище. В той же час у структурного підходу є й слабкі сторони. Енергетичний метод Ейнштейна дозволяє знайти тільки ефективну в'язкість дисперсної системи в найпростішій течії. Динамічний підхід Ландау призводить до досить громіздких рівнянь та обчислень, що робить його малоефективним при побудові рівнянь стану систем, які мають складну мікроструктуру.

Позитивні сторони розглянутих методів взаємно доповнюють один одного, тобто існує доцільність їх об'єднання при створенні реологічних рівнянь стану складних середовищ [170-175]. Структурно-континуальний підхід базується на використанні феноменологічних моделей структурного континууму, які містять необхідне число внутрішніх параметрів для опису поведінки мікроструктури дисперсної системи. Структурний континуум є моделлю суцільного середовища, в якому за основних припущень континуальної механіки (суцільність, нерозривність функцій, що характеризують рух і стан середовища) враховуються особливості зміни мікроструктури дисперсної фази та їх вплив на реологічні властивості дисперсії. Якщо в класичній механіці кожна точка континуума характеризується густиною, швидкістю і тиском, то в структурному континуумі, поряд з перерахованими показниками – ще так званими внутрішніми параметрами. Таким чином, на відміну від континуума класичної механіки, структурний континуум має додаткові ступені вільності, які використовуються для врахування особливостей поведінки мікроструктури

дисперсії. Внутрішні параметри можуть бути скалярами, векторами, тензорами, а їх число і вид визначаються природою морфології дисперсної фази. Так, при побудові феноменологічних моделей структурного континуума для суспензій жорстких і деформівних частинок вибір внутрішніх параметрів визначається необхідністю введення в реологічні рівняння впливу на поведінку суспензії орієнтації зважених частинок, їх гідродинамічної взаємодії і деформації. У випадку розведених суспензій орієнтація і деформація частинок, які мають симетрію відносно осі і перпендикулярної до неї площини, моделюються тільки одним внутрішнім параметром – вектором [176]. Розміщення вектора в просторі характеризує залежність реологічних властивостей середовища від напрямку (анізотропію), а модуль вектора – деформацію частинок за течії. В роботі [171] як модель зваженої частинки було розглянуто деформівний еліпсоїд обертання, що має внутрішню в'язкість і пружність. При цьому припускалося, що в процесі взаємодії з дисперсійним середовищем частинка змінює свої розміри, але за формою залишається еліпсоїдом обертання, який зберігає свій об'єм. Виконані дослідження поведінки деформівної еліпсоїдальної частинки за неоднорідної течії ньютонівської рідини показали, що здатність зваженої частинки деформуватись ускладнює реологічні рівняння стану розведених суспензій. Хоча за формою рівняння близькі до реологічних рівнянь стану жорстких частинок, вони суттєво відрізняються за змістом. Замість

реологічних сталих ці рівняння містять реологічні функції, які входять у величини, що підлягають осередненню.

Розведена суспензія еліпсоїдальних частинок є найбільш поширеною гідродинамічною моделлю деформівних асиметрично витягнутих частинок у ньютонівській рідині. За умови неньютонівського дисперсійного середовища та іншої (більш складної) геометричної форми дисперсної частинки можливість отримання реологічних рівнянь стану таких дисперсій ускладнюється через необхідність аналітичного розв'язку задачі гідродинамічної взаємодії частинки з навколишнім середовищем. Тому автори [175] запропонували як гідродинамічну модель частинки використовувати деформівну тривісну гантель. Такі моделі є тривимірними і не мають недоліків класичних моделей. При використанні вказаних моделей були отримані реологічні рівняння стану розведених суспензій деформівних частинок, які можна екстраполювати на дисперсні системи з частинками більш складної геометрії. Таким чином, структурно-феноменологічний підхід дає можливість описати реологічні властивості полімерних дисперсій в досить загальному вигляді з урахуванням їх мікрореологічних характеристик.

Було розроблено ряд математичних моделей, які передбачають можливість регулювання типів фазових структур в багатокомпонентних сумішах полімерів за рахунок зміни величини поверхневого натягу та вільної міжфазної енергії [177,178]. Введення в бінарну суміш третього полімерного компонента суттєво збільшує число

можливих фазових структур. Хобс [177] запропонував теоретичні співвідношення, які дають можливість передбачити тип морфології фаз В і С в матриці А шляхом визначення коефіцієнта розтікання (λ_{ij}). Якщо λ_{BC} і λ_{CB} – від’ємні, то фази В і С утворюватимуть окремі дисперсії в матриці А. Фаза С закапсулює фазу В у випадку, коли $\lambda_{BC} > 0$, і, навпаки, позитивна величина λ_{CB} призводить до капсуляції компоненту С фазою В.

Більш досконалу модель, яка дозволяє прогнозувати типи фазових структур та змінювати їх, створили автори [178], виходячи з того, що термодинамічно вигідна морфологія багатокомпонентної системи визначається не тільки поверхневим натягом, а в більшій мірі вільною міжфазною енергією. В основі теорії лежить принцип, що при змішуванні утворюються системи, які мають найнижчу вільну енергію. Для визначення вільної енергії Гіббса (G) багатофазних полімерних систем було запропоновано рівняння:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_i \gamma_{ij} \quad (2.2)$$

де: n – кількість молекул; μ – хімічний потенціал; A – площа міжфазної області; γ – міжфазний натяг

Для трикомпонентної системи, де співіснують дві міжфазні поверхні, є дев’ять можливих типів фазових структур. Міжфазну вільну енергію системи для різних фазових структур автори [178] розраховували, використовуючи таку математичну модель

$$\begin{aligned}
 (\sum A_i \gamma_{ij})_{B+C} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} x^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{AC}] (3V_C)^{2/3} \\
 (\sum A_i \gamma_{ij})_{B/C} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} (1+x)^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{BC}] (3V_C)^{2/3} \\
 (\sum A_i \gamma_{ij})_{C/B} &= (4\pi)^{1/3} [n_B^{1/3} x^{2/3} \gamma_{BC} + n_C^{1/3} (1+x)^{2/3} \gamma_{AC}] (3V_C)^{2/3}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

де: $x = V_B/V_C$; n_B ; n_C – кількість частинок В і С фаз;
 V - сумарний об'єм

Адекватність цієї моделі була перевірена на трикомпонентних сумішах поліетилен/поліпропілен/полістирол (ПЕ/ПП/ПС) та ПЕ/ПС/ПММА (поліметилметакрилат) різного складу. Розрахунки, виконані за допомогою рівнянь (2.3), показали, що для сумішей ПЕ/ПП/ПС складу 70/20/10 мас. % мінімальна вільна енергія має місце, коли частинки ПС закапсульовані фазою поліпропілену, тобто теорія прогнозує утворення саме такої морфології. Результати експериментальних досліджень співпали з типами структур, прогнозованими вказаними авторами. Аналогічне підтвердження теоретичним передбаченням одержане й для сумішей ПП/ПЕ/ПС складу 70/20/10 мас. %. Для цієї системи мінімальна розрахована міжфазна енергія має місце для структур, в яких ПЕ і ПС утворюють окремі дисперсні фази в матриці ПП. Експериментально було одержано саме цей тип структури.

Залежність типів морфології компонентів суміші від вільної міжфазної енергії дозволила Гуо з співавторами [178] зробити висновок, що структура таких систем може бути змінена за рахунок збільшення або зменшення міжфазних напруг між компонентами. Експериментально

зниження міжфазного натягу в сумішах ПЕ/ПП/ПС досягали шляхом додавання (0,5 ÷ 2,0) мас. % міжфазно-активного диблокспівполімеру стиролу і етилену (С-Е). При введенні 2,0 мас. % С-Е закапсульований тип структури (ПП/ПС) змінюється на дисперсний (ПП+ПС), як і було передбачено запропонованою моделлю. Подібні результати були також одержані при регулюванні структури суміші ПЕ/ПС/ПММА за співвідношення компонентів 70/15/15 шляхом введення в неї 3,0 мас. % блокспівполімеру етилену з метилметакрилатом.

Модель, яка дозволяє прогнозувати тип структури в трикомпонентних системах, була застосована до чотирикомпонентних полімерних сумішей, що містили ПЕ, ПП, ПС і ПММА у різних співвідношеннях [179]. Зроблені на моделі розрахунки свідчать, що міжфазні напруги відіграють головну роль в утворенні фазової структури і значно менший вплив має площа поверхні дисперсної фази. Прогнозовані структури співставляли з експериментальними даними. У більшості випадків показана відповідність між передбачуваною і експериментально одержаною морфологією. Крім того встановлено, що структура чотирикомпонентної системи може бути змінена від однієї фазової морфології до іншої, наприклад, при використанні поверхнево-активних блокспівполімерів. У викладених дослідженнях показана можливість передбачити та встановити бажану морфологію фаз в багатокомпонентних системах. Проте, при всій важливості виконаних теоретичних досліджень, вказані вище теорії не описують всього різноманіття типів

фазових структур, які утворюються в сумішах полімерів, і, що особливо важливо для багатокомпонентних полімерних композицій, не розрізняють дисперсню і мікрофібрилярну морфології.

Спроба описати процес формування рідких струменів (мікрофібрил) в матриці іншого полімеру за течії розплаву бінарної суміші полімерів зроблена авторами [180,181]. В розробленій ними моделі розглядається процес утворення фібрилярної морфології за течії розплаву двох компонентів через довгий циліндричний канал, де реалізуються деформації зсуву. При цьому припускалося, що утворення струменів відбувається за деякої величини деформації крапель, коли вони доторкнуться одна до одної, і за рахунок поверхневих сил відбудеться їх злиття. Виходячи з принципу найбільш щільної упаковки крапель в об'ємі, структуру дисперсії моделювали як кристалічну решітку гексагонального типу з координаційним числом, рівним 12. За розрахунками, одержаними на моделі, будували залежність між співвідношенням в'язкостей компонентів і числом Вебера та визначали області, в яких можливий перехід крапля-струмінь. Дані, одержані в роботах [180,181], виходячи з моделі, показують, що формування фібрил неможливе за умови, коли співвідношення в'язкостей волокноутворюючого і матричного полімерів дорівнює 2. Результати цих робіт викликають ряд сумнівів. По-перше, автори розглядають лише зсувові напруги за течії суміші полімерів як фактор формування волокнистої структури. В той же час прямими експериментальними результатами

підтверджено, що перехід крапля - струмінь відбувається у вхідній зоні формувального отвору за рахунок розтягувальних і зсувових напруг [27]. Крім того, мікрофібрилярна структура реалізована для більш широкого співвідношення в'язкостей. Тим не менше, створена модель [180,181] є першим кроком до прогнозування трансформації крапельної морфології у фібрилярну і вкладом в теорію переробки полімерних сумішей.

2.2. Математична модель та програмне забезпечення процесу формування мікрофібрилярної структури в розплавах сумішей полімерів

2.2.1. Математичне моделювання структурно-континуальним методом деформації крапель компоненту дисперсної фази за течії розплавів сумішей полімерів. Як показано в розділі 1.3.1, за течії розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів формується мікрофібрилярна структура. Дослідження чинників, що впливають на розмірні характеристики мікрофібрил одного компоненту в матриці іншого, становить значний науковий і практичний інтерес, оскільки дозволяє одержувати полімерні композити з регульованими морфологією та властивостями. Екстракцією матричного компоненту із них отримують тонковолокнисті матеріали з діаметрами філаментів мікро- і нанорозмірів. Рядом авторів були зроблені спроби описати процес утворення мікрофібрил за течії розплаву

бінарної суміші, але в їх дослідженнях основна увага приділена деформації полімерної краплі в каналі формувального отвору або після виходу із нього та при подальшому термоорієнтаційному витягуванні [180,181]. Проте, раніше було сформульовано та експериментально підтверджено механізм утворення мікрофібрилярної структури, суть якого полягає в тому, що формування *in situ* мікрофібрил компоненту дисперсної фази в масі матричного відбувається в полі зсувових і розтягувальних напруг, які виникають в розплаві за його течії із широкого резервуару у вузький [134].

Теоретичні дослідження реологічної поведінки полімерних дисперсних систем пов'язані зі значними труднощами. Для розуміння процесів, що мають місце за течії дисперсії, необхідно визначити вплив багатьох чинників: в'язко-пружних властивостей компонентів, об'ємної концентрації дисперсної фази, форми, розміру частинок, їх взаємодію тощо. Детальне урахування цих показників можливе в рамках структурного (мікроскопічного) підходу. Останній знайшов особливо успішний розвиток при дослідженні порівняно простих середовищ, таких як розведені суспензії з частинками круглої або овальної форми. Можливість використання структурного методу в реології дисперсій обмежена їх різноманіттям та складністю морфології. Запропонований авторами [170-172] структурно-континуальний підхід поєднує феноменологічний та структурний методи і дає можливість враховувати всі основні положення континуальної механіки (суцільність середовища,

нерозривність функцій, що характеризують його рух і стан) та особливості поведінки дисперсної фази. Таким чином, в моделі структурного континуума кожна точка дисперсії характеризується густиною, швидкістю і тиском (як в класичній механіці) і, крім того, так званими внутрішніми параметрами. У випадку розведених суспензій деформівних частинок в реологічне рівняння стану вводять один внутрішній параметр – вектор, який враховує вплив орієнтації, гідродинамічної взаємодії та деформації зважених частинок на поведінку середовища. При цьому координати частинки в просторі, які описуються вектором, визначають залежність реологічних властивостей суспензії від орієнтації частинок (анізотропію), а модуль вектора – величину деформації за течії [171].

Для створення моделі деформації крапель полімеру дисперсної фази в матричному формі краплі приймали за еліпсоїд, який змінює в процесі взаємодії з дисперсійним середовищем свої розміри, але при цьому зберігає об'єм. Дисперсійне середовище моделювали ньютонівською рідиною з метою спрощення математичних викладок та можливості розв'язання одержаних рівнянь.

Система рівнянь, що описує ізотермічний рух суцільного середовища, складається із рівнянь течії одноосного розтягу, нерозривності потоку та реологічного рівняння стану рідини. Для аналізу поля швидкостей у вхідній зоні використовували циліндричну систему координат, оскільки лінії току на вході в канал мають радіальну складову швидкості (рис. 2.1).

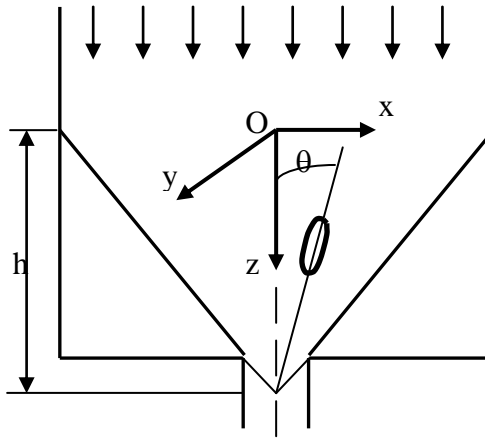


Рис. 2.1. Схематичне зображення в циліндричній системі координат течії розплаву суміші при переході із широкого резервуару у вузький

Таке поле течії виникає в результаті накладення поздовжнього деформування розплаву на його зсувову течію. Вектори локальних швидкостей направлені вздовж твірних конуса і мають три складові: швидкість в напрямку течії V_z і в перпендикулярних напрямках V_x , V_y . Перша з них дає деформацію розтягу, а дві інші – зсуву. Поле швидкостей в цьому випадку може бути описане таким чином:

$$V_x = -u/2x; \quad V_y = -u/2y; \quad V_z = uz; \quad (2.4)$$

де: u – інтенсивність течії одноосного розтягнення ($u = V/h$);

V – швидкість опускання верхнього шару розплаву суміші;

h – висота шару розплаву суміші

Тензор швидкості деформації (d_{ij}) одноосного розтягу визначається із такої залежності [172]:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} -u/2 & 0 & 0 \\ 0 & -u/2 & 0 \\ 0 & 0 & u \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

При цьому допускається, що циркуляційна течія відсутня. Рівняння нерозривності потоку у випадку постійної густини має вигляд : $u_{i,i} = 0$.

Реологічний стан досліджуваної дисперсії описували рівнянням, одержаним з позицій структурно-континуального підходу для розведених суспензій з еліпсоїдальними деформівними частинками [172]. В цьому рівнянні є один внутрішній параметр – вектор \vec{n}_i , який пов'язаний з елементом мікроструктури – зваженою деформівною частинкою. Вектор \vec{n}_i залежить від характеру течії середовища і може змінюватися в просторі і в часі. Напрямок вектора співпадає з вектором осі симетрії еліпсоїда, а його модуль – з довжиною напівосі обертання (a), тобто $|\vec{n}_i| = a$. Реологічне рівняння, що описує анізотропну рідину, має такий вигляд:

$$\dot{n}_i = \lambda_1 n_i + \lambda_2 d_{km} n_k n_m n_i + \lambda_3 d_{ij} n_j \quad (2.6)$$

де: \dot{n}_i – похідна від вектора орієнтації (\vec{n}_i) по часу, взята у відповідній точці і у відповідний момент;

d_{km} – елементи тензора швидкості деформації одноосного розтягу;

n_k, n_m, n_i – координати вектора

Величини $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – характеризують реологічні властивості системи. Вирази для їх визначення одержані в роботі [173]:

$$\lambda_1 = \frac{-2ab^2\beta_0''G \frac{a}{a_0} (1 - \frac{q}{q_0})}{\mu(2 + 3ab^2\beta_0'' \frac{\eta}{\mu}) (1 - M\Phi)}$$

$$\lambda_2 = \frac{2 + (N - 2M)\Phi}{a^2(2 + 3ab^2\beta_0'' \frac{\eta}{\mu})} - \frac{a^2 - b^2 + \frac{15(a^2 - b^2)(\alpha_0 + \beta_0) + 4(a^2 + b^2)(\beta_0 - \alpha_0)}{6ab^2\beta_0'B} \Phi}{a^2 + b^2 + \frac{15(a^2 - b^2) + 4(a^2 + b^2)^2}{6ab^2B} \Phi}$$

$$\lambda_3 = \frac{a^2 - b^2 + \frac{15(a^2 - b^2)(\alpha_0 + \beta_0) + 4(a^2 + b^2)(\beta_0 - \alpha_0)}{6ab^2\beta_0'B} \Phi}{a^2 + b^2 + \frac{15(a^2 - b^2)^2 + 4(a^2 + b^2)^2}{6a^2bB} \Phi} \quad (2.7)$$

де:

$$M = \frac{4}{ab^2(2 + 3ab^2 \frac{\eta}{\mu} \beta_0'')} * \left\{ \frac{5}{6(\alpha_0 + 2\beta_0 - 2\beta_0'(a^2 + b^2))} - \frac{100\beta_0'a^2(2\beta_0'a^2 - \alpha_0 - 2\beta_0)}{(\alpha_0 + 2\beta_0)(\alpha_0 + 2\beta_0 - 2\beta_0'(a^2 + b^2))} * \left[\frac{1}{24a\beta_0} - \frac{1}{2\beta_0'^2 a^2 - (\alpha_0 + 2\beta_0)} \right] \right\}$$

$$N = \frac{4}{ab^2} \left[\frac{10}{18\beta_0''} + \frac{5\beta_0''}{8b^4\alpha_0'^2} - \frac{10(\beta_0'' - \alpha_0'')(2b^2\alpha_0' + 3\beta_0'')}{72b^4\alpha_0'^2} \right]$$

$$B = a^2\alpha_0 + b^2\beta_0$$

де a, b, a_0, b_0 – піввісі еліпсоїда в деформованому та недеформованому стані;

G, Φ – модуль пружності і об'ємна концентрація дисперсної фази;

μ, η – в'язкість дисперсійного середовища і дисперсної фази;

$$q = \frac{a}{b}; q_0 = \frac{a_0}{b_0} \text{ – величини деформації.}$$

Величини $\alpha_0, \beta_0, \alpha'_0, \beta'_0, \alpha''_0, \beta''_0$ – визначені в роботі [163]. У використаних рівняннях крапка означає повну похідну по часу; індекси, що повторюються, – складання від 1 до 3 по даному індексу.

Для розв'язання рівняння (2.6) відносно величини деформації та орієнтації еліпсоїду (полімерної краплі) в потоці розклали його по осях координат x, y, z :

$$\begin{cases} \dot{n}_x = \lambda_1 n_x + \lambda_2 \frac{u}{2} (-n_x^2 - n_y^2 + 2n_z^2) n_x + \lambda_3 \left(-\frac{u}{2}\right) n_x \\ \dot{n}_y = \lambda_1 n_y + \lambda_2 \frac{u}{2} (-n_x^2 - n_y^2 + 2n_z^2) n_y + \lambda_3 \left(-\frac{u}{2}\right) n_y \\ \dot{n}_z = \lambda_1 n_z + \lambda_2 \frac{u}{2} (-n_x^2 - n_y^2 + 2n_z^2) n_z + \lambda_3 u n_z \end{cases} \quad (2.8)$$

В циліндричній системі координат координати вектора \vec{n}_i можна визначити так:

$$\begin{cases} n_x = a \cos \varphi \\ n_y = a \sin \varphi \sin \theta \\ n_z = a \cos \varphi \end{cases} \quad (2.9)$$

де: φ – кут між віссю Ox та проекцією осі обертання еліпсоїдної частинки на площину Oxy ;

θ – кут між напрямком течії та віссю обертання еліпсоїда

Взявши похідні від лівої і правої частин (2.9), прирівнявши праві частини відповідних рівнянь (2.8) і (2.9) та зробивши необхідні перетворення, одержали систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = 0 \\ \dot{\theta} = -\frac{3}{4}u\lambda_3 \sin(2\theta) \\ \frac{\dot{a}}{a} = \lambda_1 + \frac{u}{2}(\lambda_2 a^2 + \lambda_3)(2 - 3\sin^2 \theta) \end{cases} \quad (2.10)$$

де: $\frac{\dot{a}}{a}$ – швидкість деформації еліпсоїда

Представлена система диференціальних рівнянь (2.10) являє собою математичну модель деформації крапель компоненту дисперсної фази за течії розплаву суміші полімерів у вхідній зоні формувального отвору [37,38,182,183]. Модель дозволяє визначати величину деформації і орієнтацію крапель в потоці в залежності від реологічних властивостей компонентів суміші та об'ємної концентрації дисперсної фази.

Для зручності розв'язання системи рівнянь (2.10) зробили перехід до безрозмірних змінних у рівнянні для визначення швидкості деформації. В нових змінних систему рівнянь (2.10) можна записати таким чином:

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = 0 \\ \dot{\theta} = -\frac{3}{4}u\lambda_3 \sin(2\theta) \\ \frac{\dot{q}}{q} = \frac{3}{2}\left(\lambda_1 + \frac{u}{2}(\lambda_2 r_0^2 q^{4/3} + \lambda_3)\right)(2 - 3\sin^2 \theta) \end{cases} \quad (2.11)$$

Останню систему диференціальних рівнянь розв'язували чисельно методом Рунге-Кутта [184] за допомогою спеціально написаної програми (лістинг – див. додаток) в середовищі Delphi мовою Object Pascal [196,197].

Адекватність створеної моделі перевіряли шляхом порівняння розрахованих за допомогою одержаних рівнянь величин деформації краплі з експериментальними результатами. Для цього використовували дані із роботи [185], в якій на прикладі сумішей поліоксиметилен/співполімер етилену з вінілацетатом (ПОМ/СЕВА) складу 20/80 мас. % досліджено вплив співвідношення в'язкостей компонентів суміші на формування ПОМ мікрофібрил в матриці СЕВА. За допомогою моделі розраховували деформацію та орієнтацію краплі ПОМ в потоці по мірі пересування її до входу в формувальний отвір. Глибину опускання краплі по висоті вхідної зони визначали з рівняння: $h(t) = h_0(e^{-ut} - 1)$, де h_0 – початкова висота розплаву суміші; t – час.

Одержані результати показують, що величини деформації (q) суттєво залежать від відстані до входу у капіляр та кута орієнтації краплі в потоці (рис. 2.2).

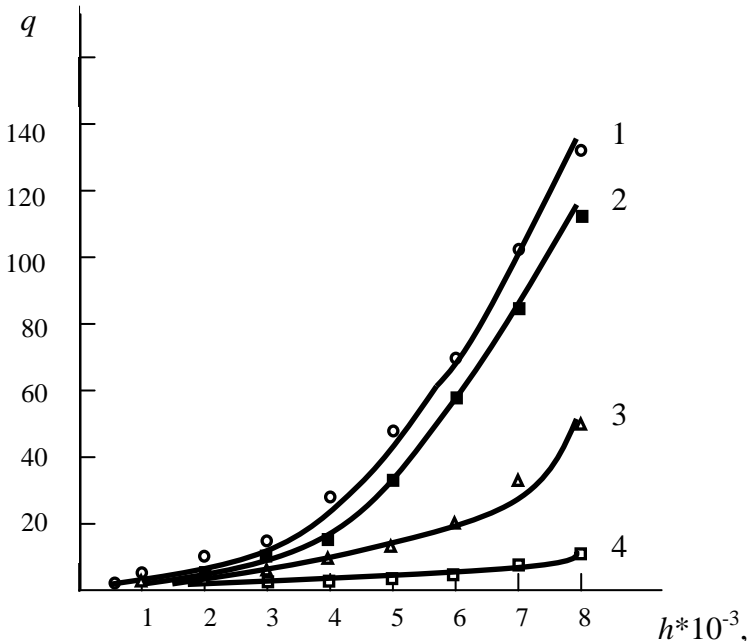


Рис. 2.2. Залежність величини деформації краплі дисперсної фази від глибини опускання та кута орієнтації θ , радіан: 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), за умови $\eta/\mu = 1.0$

Одержані теоретичні результати кореспондують з висновками роботи [186] щодо швидкості течії розплаву при переході із широкого резервуару в вузький. В таких каналах розплав рухається прискорено: швидкість зростає по мірі наближення до входу у фільтр, а максимальне її значення досягається на осевій лінії. Розраховані за допомогою моделі величини q також узгоджуються з експериментальними даними щодо деформації крапель у вхідній зоні, наведеними на рис. 1.13 (див розділ 1.3). Краплі полімеру дисперсної фази деформуються в

напрямку течії, коли починають зароджуватися в резервуарі розтягувальні напруги (рис.1.13а, 2.2). Величина q зростає з наближенням краплі до входу у формувальний отвір. Вона стає максимальною на осі потоку ($\theta = 0$) і зменшується по мірі зростання величини кута θ – між напрямком течії та віссю обертання еліпсоїда (рис. 1.13б, 2.2). Встановлений експериментально широкий розподіл мікрофібрил за діаметрами [27,185] обумовлений різним ступенем деформування крапель полімеру дисперсної фази в потоці за течії в екструзійному обладнанні.

В розділах 1.2, 1.3 було показано, що мікроструктура екструдатів сумішей полімерів формується за течії і визначається такими мікрореологічними процесами, як деформація, розпад, коалесценція і міграція крапель полімеру дисперсної фази. Ступінь прояву того чи іншого із перерахованих процесів залежить значною мірою від співвідношення в'язкостей полімеру дисперсної фази і матриці (η/μ). Виконані за допомогою моделі розрахунки величини деформації краплі поліоксиметилену в залежності від співвідношення в'язкостей ПОМ і СЕВА свідчать, що величина q зменшується за умови зростання $\eta_{\text{ПОМ}}/\mu_{\text{СЕВА}}$ (рис. 2.3). Останнє є цілком закономірним і підтверджено експериментально [27,185]. У випадку, коли в'язкість розплавів полімерів однакова, компонент дисперсної фази деформується в такій же мірі, як і безперервна фаза.

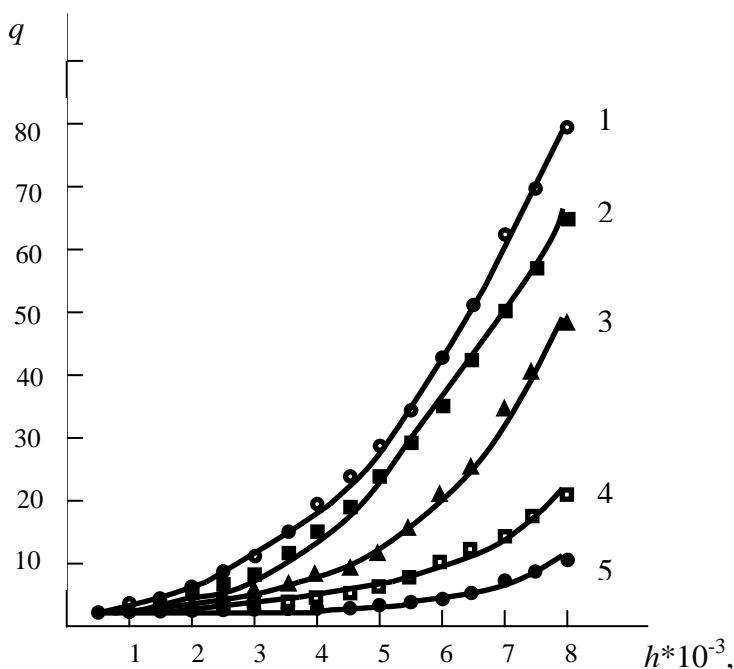


Рис.2.3. Залежність величини деформації краплі дисперсної фази від глибини опускання та співвідношення в'язкостей η/μ : 0.65 (1); 0.85 (2); 1.05 (3); 4.14 (4); 10.77 (5) при $\theta=0.4$ радіан.

У випадку, коли в'язкість розплавів полімерів однакова, компонент дисперсної фази деформується в такій же мірі, як і безперервна фаза. За умови, що η дисперсної фази менша ніж середовища, то краплі деформуються краще. Зростання η/μ супроводжується погіршенням деформації компоненту дисперсної фази [68].

Співставлення експериментальних результатів, які відображають вплив співвідношення в'язкостей компонентів дисперсної фази і матриці на розмірні характеристики мікрофібрил ПОМ в матриці СЕВА [185]

з величиннами q краплі ПОМ, розрахованими за допомогою моделі, наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Величини деформації крапель компоненту дисперсної фази

$\eta_{\text{ПОМ}}/\mu_{\text{СЕВА}}$	Експериментальні діаметри мікрофібрил*, мкм			Величини q , розраховані:					
				із експериментальних $d_{\text{ср}}, d_{\text{мін}}, d_{\text{макс}}$ мікрофібрил			за допомогою моделі за різних кутів θ , рад.		
	$d_{\text{ср}}$	$d_{\text{мін}}$	$d_{\text{макс}}$	$q_{\text{ср}}$	$q_{\text{мін}}$	$q_{\text{макс}}$	0	0,4	0,7
0,65	6,9	2,6	31,2	22,5	2,3	97,3	249,1	76,9	11,2
0,85	4,9	1,7	20,8	37,6	4,3	184,0	207,8	64,9	10,1
1,05	5,5	2,1	26,0	31,6	3,1	134,0	138,7	48,1	7,0
4,14	7,3	2,6	100	20,7	0,4	97,3	112,5	19,7	3,8
8,64	8,5	5,2	31,2	16,5	2,3	97,3	103,4	14,3	2,0
10,77	10,2	5,2	31,2	12,5	2,3	34,4	57,9	9,5	1,3

$d_{\text{ср}}, d_{\text{мін}}, d_{\text{макс}}$ – середній, мінімальний і максимальний діаметри

Аналіз результатів свідчить, що розроблена математична модель описує реальний процес деформації краплі полімеру дисперсної фази у вхідній зоні. Так, розраховані величини деформації є функцією співвідношення в'язкостей змішуваних полімерів. При значеннях $\eta_{\text{ПОМ}}/\mu_{\text{СЕВА}} > 1$ деформація погіршується, а при $\eta_{\text{ПОМ}}/\mu_{\text{СЕВА}} < 1$ q спочатку зростає, а потім зменшується. Експериментально встановлене збільшення середнього діаметра ПОМ мікрофібрил та падіння q за умови $\eta_{\text{ПОМ}}/\mu_{\text{СЕВА}} = 0,65$ суперечить теоретичним висновкам [137]. Можливою причиною цього є міграція крапель низьков'язкої дисперсної фази до стінок капіляру. Внаслідок цього центр потоку збіднюється, а більша доля

дисперсної фази деформується на периферії, де показники деформації значно менші, ніж на осі потоку. Для розрахованих за допомогою моделі значень q має місце закономірна залежність величин деформації від співвідношення в'язкостей: при $\eta_{\text{пом}}/\mu_{\text{сева}} < 1$ ступінь деформації зростає, а при $\eta_{\text{пом}}/\mu_{\text{сева}} > 1$ зменшується.

Відомо, що крім співвідношення в'язкостей компонентів суміші, їх абсолютні величини також вносять значний вклад в мікрореологічні процеси за течії розплавів сумішей полімерів. Останнє підтверджується результатами розрахунків за допомогою моделі величин деформації крапель дисперсної фази для випадків, коли $\eta/\mu = 1$ (табл. 2.2).

Таблиця 2.2. Вплив абсолютних значень в'язкостей вихідних компонентів на величину деформації*

$h \cdot 10^{-3}, \text{м}$	q за умови:				
	$2\eta/2\mu$	$1,5\eta/1,5\mu$	η/μ	$0,75\eta/0,75\mu$	$0,5\eta/0,5\mu$
2	1,2	1,5	1,8	4,9	13,2
4	3,1	4,4	7,1	31,2	61,1
8	9,4	24,5	48,1	79,2	102,9

* за умови $\theta = 0,4$ радіан

Розрахунки, виконані за допомогою розробленої моделі, свідчать, що чим менші значення абсолютних величин в'язкостей компонентів, тим більшою є їх деформація. Так, наприклад, при $0,5\eta/0,5\mu$ і $h = 8$ величина деформації складає 102,9, а при $2\eta/2\mu$ всього 9,4. Як і слід було очікувати, зменшення абсолютних

величин η і μ призводить до росту деформації. Проте мінімальні показники в'язкостей обмежені здатністю полімерів перероблятися у волокна або плівки, а також посиленням процесів коалесценції. Очевидно, існують оптимальні в'язкості вихідних полімерів, для яких можуть досягатися максимальні значення деформації крапель дисперсної фази за умови, коли $\eta/\mu = 1$. Таким чином, вибір абсолютних величин в'язкостей полімерів суміші може бути одним із методів регулювання структуроутворення з метою одержання фібрил з діаметрами нанорозмірів.

Відомо, що існує конкуруючий вплив реологічних властивостей змішуваних полімерів та складу суміші на мікроструктуру екструдатів [27,68,137]. Розрахунки величини деформації за допомогою моделі при збільшенні концентрації полімеру дисперсної фази від 4 до 16 об'ємних % показали зростання величини q . Це узгоджується з теорією Старіти [137], згідно з якою ступінь деформування зростає зі збільшенням об'ємної концентрації дисперсної фази. Проте цей висновок на практиці не завжди підтверджується для сумішей полімерів, особливо у випадку формування мікрофібрилярної морфології [27], оскільки теорія Старіти не враховує процесів коалесценції, які посилюються при збільшенні вмісту дисперсної фази в суміші.

Вплив еластичності розплаву волокноутворюючого полімеру на його деформацію в розробленій моделі враховували через модуль пружності G . Визначення величини q свідчить, що запропонована модель вірно

описує вплив вказаного чинника на ступінь деформації крапель. Збільшення еластичності погіршує їх деформацію, тобто вони більш стійкі до розтягу та зсуву.

В класичних роботах Томотіки і Тейлора [138,187] на прикладі низькомолекулярних емульсій було встановлено, що деформація сферичних крапель однієї рідини в потоці іншої визначається співвідношенням їх в'язкостей та величиною поверхневого натягу ($\gamma_{\alpha\beta}$). Першою теорією щодо високомолекулярних речовин була теорія Ван Оуена, яка пов'язала міжфазний натяг та реологічні властивості полімерів з процесами структуроутворення в їх бінарних сумішах [188,189]. Згідно з цією теорією, фаза з більшою еластичністю завжди утворює краплі в фазі з нижчим її значенням. Компонент з меншою пружністю формуватиме шари (стратифікуватиме). Таким чином, якщо фаза β утворює шари в фазі α , то α буде знаходитися у фазі β у вигляді крапель, а структури екструдатів складу $10\alpha/90\beta$ і $10\beta/90\alpha$ повинні бути протилежними (компліментарними).

Термодинамічно поверхневий натяг визначається як робота утворення одиниці площі нової поверхні шляхом розтягнення старої. Знижуючи $\gamma_{\alpha\beta}$, можна зменшити роботу утворення нових поверхонь, тобто полегшити диспергування і деформацію компоненту дисперсної фази. Деформації краплі протидіє її пружність (еластичність). За умови рівноваги сил внутрішньої пружності та поверхневого натягу реологічна стала λ_1 (2.7) матиме такий вигляд [37]:

$$\lambda_1 = \frac{-2ab^2 \beta_0'' \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{R_0} \frac{a}{a_0} q^{2/3}}{\mu(2 + 3ab^2 \beta_0'' \frac{\eta}{\mu})} (1 - M\Phi) \quad (2.12)$$

де: R_0 – початковий радіус краплі

Розрахунки щодо впливу величини поверхневого натягу на здатність краплі дисперсної фази до деформації наведені в табл. 2.3 та рис.2.4.

Таблиця 2.3. Залежність деформації краплі дисперсної фази від величини поверхневого натягу

$h \cdot 10^{-3}, \text{м}$	q^* , за умови:				
	$\gamma_{\alpha\beta} = 0,1$	$\gamma_{\alpha\beta} = 0,5$	$\gamma_{\alpha\beta} = 1,0$	$\gamma_{\alpha\beta} = 2,0$	$\gamma_{\alpha\beta} = 3,0$
2	2,4	2,1	2,0	1,9	1,8
4	70,8	44,8	32,0	21,1	11,3
8	228,4	67,5	40,4	29,0	17,7

* за умови $\theta = 0,4$ радіан; $\eta/\mu = 1$

Як видно із табл. 2.3, ступінь деформації краплі полімеру дисперсної фази залежить від величини поверхневого натягу: зменшення $\gamma_{\alpha\beta}$ супроводжується ростом показника q . Створена модель реально описує вказаний процес: величини q зростають по мірі наближення краплі до входу у фільтр, а максимальні їх значення досягаються за мінімального поверхневого натягу (рис.2.4). Розраховані за допомогою моделі результати добре узгоджуються з експериментальними даними по дослідженню структуроутворення в сумішах полімерів, в яких величину поверхневого натягу регулювали шляхом введення компатибілізаторів.

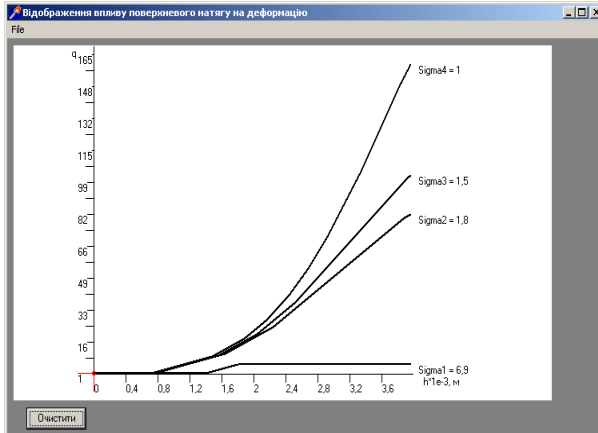


Рис. 2.4. Програмне зображення залежності ступеню деформації краплі дисперсної фази від глибини опускання та величини міжфазного натягу, за умови $\eta/\mu=1,0$

Зменшення міжфазного натягу в модифікованих сумішах поліетилентерефталат (ПЕТФ)/ПП [29], ПП/СПА [30-31,33] і ПП/полівініловий спирт (ПВС) [32] сприяє формуванню поліефірних і поліпропіленових мікрофібрил з меншими діаметрами.

Таким чином, вперше з використанням структурно-континуального методу створена математична модель та розроблено програмне забезпечення для розрахунку деформації краплі полімеру дисперсної фази за течії розплаву суміші полімерів із широкого резервуару у вузький. Модель дозволяє визначати величини деформації краплі полімеру дисперсної фази у потоці в залежності від його в'язкості та пружності, об'ємної концентрації, величини міжфазного натягу та співвідношення в'язкостей компонентів. Одержана система диференціальних рівнянь

задовільно описує реальні процеси деформації крапель дисперсної фази за течії розплавів сумішей полімерів у вхідній зоні формувального отвору. Збільшення пружності краплі знижує її здатність до деформації, а зменшення величини міжфазного натягу – підвищує цей показник, що дає можливість отримувати фібрили з діаметрами нанорозмірів.

2.2.2. Програмне забезпечення для перевірки адекватності математичної моделі деформації крапель полімеру дисперсної фази. Формування *in situ* мікрофібрил одного полімеру в матриці іншого реалізовано для багатьох пар помірів методами роздуву, екструзії, електро- та 3D формування (розділ 1.3). Опубліковані монографії і статті містять значну кількість експериментальних результатів щодо впливу різних чинників на утворення мікрофібрилярної морфології за течії термодинамічно несумісних сумішей полімерів. Теоретичні дослідження з питань математичного моделювання поведінки полімерних дисперсій та кількісних характеристик процесів структуроутворення суттєво відстають. Розробка моделей дозволяє описувати вже існуючі закономірності, а також прогнозувати поведінку сумішей полімерів при змішуванні ще не досліджених інгредієнтів. При цьому практичне використання математичної моделі можливе лише після перевірки її адекватності.

Адекватність створеної моделі перевіряли шляхом порівняння розрахованих за її допомогою величин деформації краплі з експериментальними результатами. Для досліджень взяли трикомпонентну систему, яка складається із двох полімерів (дисперсна фаза – поліпропілен і дисперсійне середовище – співполіамід) та модифікуючої добавки – компатибілізатор (поліетилсилоксанова рідина марки ПЕС-5). Вміст компонентів суміші (в долях одиниці) позначили: x_1 – ПП; x_2 – СПА; x_3 – ПЕС-5, при цьому ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$). Контроль за впливом компатибілізатора на розмірні характеристики елементів структури здійснювали за такими показниками: y_1 – середній діаметр ПП мікрофібрил (мкм); y_2, y_3 – масова частка безперервних та коротких мікрофібрил (мас. %) відповідно.

Математична модель задачі у вигляді залежностей вихідних параметрів від вхідних факторів має такий вигляд [190]:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= -4.116 \cdot x_1 - 17.514 \cdot x_2 + 282329.625 \cdot x_3 + 68.274 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\
 &\quad - 256070.625 \cdot x_1 \cdot x_3 - 259088.141 \cdot x_2 \cdot x_3 - 105018.922 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
 y_2 &= -304.896 \cdot x_1 - 24.166 \cdot x_2 - 1728495.000 \cdot x_3 + 915.084 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\
 &\quad + 1774424.375 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1722008.500 \cdot x_2 \cdot x_3 - 39065.992 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
 &\hspace{15em} (2.13) \\
 y_3 &= 159.977 \cdot x_1 + 75.998 \cdot x_2 + 223290.094 \cdot x_3 - 445.488 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\
 &\quad - 275577.375 \cdot x_1 \cdot x_3 - 249046.531 \cdot x_2 \cdot x_3 + 152957.391 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3
 \end{aligned}$$

Коефіцієнти даної моделі одержано методом найменших квадратів при значеннях незалежних змінних, що представлено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4. Симплексно-гратковий план експерименту для побудови моделі

Номер точки	x_1	x_2	x_3
1	0.5000	0.4995	0.0005
2	0.5000	0.4950	0.0050
3	0.2000	0.7992	0.0008
4	0.5000	0.4975	0.0025
5	0.3500	0.6493	0.0007
6	0.3500	0.6475	0.0025
7	0.4000	0.5980	0.0020

З існуючих способів перевірки адекватності регресійних моделей обрали такий, що спирається на можливість повторення експерименту за одних і тих же значень незалежних змінних. Для побудови моделі (2.13) обрали неповний кубічний поліном, оскільки такі функції досить якісно описують поведінку трикомпонентних сумішевих систем [191,192]. Відповідно до методики планування експерименту із сумішами, використали симплексно-гратковий план. Останній забезпечує рівномірний розподіл експериментальних точок на області, що являє собою симплекс відповідної розмірності (для трикомпонентної суміші це правильний трикутник на площині). Оскільки на вміст компонентів суміші умовами задачі накладаються певні обмеження (в нашому випадку це $0.2 \leq x_1 \leq 0.55$; $0.4 \leq x_2 \leq 0.8$; $0.0005 \leq x_3 \leq 0.005$,

$x_1 + x_2 + x_3 = 1$), на повному симплексі програмним чином виділяли підобласть, що відповідає цим обмеженням, а потім всередині виділеної підобласті обирали область, «подібну» вихідному симплексу, тобто трикутник (хоча і не обов'язково правильний). Модель (2.13) будували на трикутнику, що задається матрицею A – матрицею координат своїх вершин :

$$A = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 0.2 \\ 0.4995 & 0.4950 & 0.7995 \\ 0.0005 & 0.005 & 0.0008 \end{pmatrix}$$

Згідно з симплексно-гратковим методом, для побудованого трансформованого симплексу одержали сім точок плану експерименту (табл.2.4).

Зазначений план отримується за допомогою лінійного перетворення, що визначається матрицею A і застосовується до векторів-стовпців «псевдокоординат» точок стандартного плану для неповної кубічної моделі у повному симплексі [191,192].

Для забезпечення можливості в подальшому використовувати методи регресійного аналізу моделі, зокрема – перевірки її адекватності, додали до плану ще одну точку (табл. 2.5).

Таблиця 2.5. Додаткова точка до плану експерименту

Номер точки	x_1	x_2	x_3
8	0.5500	0.4475	0.0025

За означенням, задача математичного моделювання полягала у встановленні залежності між однією групою

змінних (незалежних змінних, факторів) та іншою групою (залежних змінних, функцій відгуку). При цьому оцінювали параметри обраної моделі, перевіряли її адекватність і, у випадку позитивного вирішення останнього питання, робили висновок про можливість застосування побудованої моделі для дослідження впливу різних чинників на ступінь деформування крапель полімеру дисперсної фази в матриці.

Враховуючи положення щодо загальних лінійних регресійних моделей, припускали, що залежна змінна y з точністю до випадкової адитивної похибки ε може бути представлена як лінійна комбінація факторних змінних (незалежних змінних, регресорів) x_0, x_1, \dots, x_{p-1} :

$$y = \beta_0 x_0 + \dots + \beta_{p-1} x_{p-1} + \varepsilon, \quad (2.14)$$

де: $\beta_0, \dots, \beta_{p-1}$ – коефіцієнти математичної моделі

В результаті припущення була зроблена вибірка об'єму n , яка являє собою сукупність одержаних експериментальним шляхом n наборів чисел вигляду: $(x_{i0}, \dots, x_{i, p-1}, y_i)$, $i = 1, 2, \dots, n$, де x_{ij} – значення j -го регресора (j -ї незалежної змінної) при i -му спостереженні, y_i – відповідне значення залежної змінної y . Величину похибки ε при i -му спостереженні позначили ε_i .

Для перевірки адекватності лінійної моделі даних досить поширеним є метод, що полягає в порівнянні оцінок дисперсій похибок, які одержані, з одного боку, з застосуванням даної моделі, а з іншого – незалежним шляхом. Це є еквівалентним перевірці деякої лінійної

гіпотези за допомогою обчислення і аналізу відповідного F -відношення Фішера.

На першому етапі позначили для експериментальних даних буквою \mathbf{x}_i i -ту точку спостережень (вектор-рядок) незалежної змінної, тобто $\mathbf{x}_i = (x_{i0}, \dots, x_{i,p-1})$, $i = 1, 2, \dots, n$. Відомо, що даний метод потребує наявності кількох спостережень за y принаймні в одній з точок \mathbf{x}_i . Допустили, що ця вимога виконується, тобто серед точок \mathbf{x}_i є такі, що повторюються. В цьому випадку $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_m$ – різні точки спостережень, причому хоча б в одній з них кількість спостережень є більшою за 1. Зазначена F -статистика має такий вигляд:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.15)$$

$$\text{де } S_1^2 = \frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m n_i (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2,$$

$$S_2^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

y_{i1}, \dots, y_{in_i} , $i = 1, \dots, m$ – значення вихідної змінної, що спостерігались в точці $\mathbf{x} = \mathbf{x}^i$; n_i – кількість дослідів в i -й точці

За умови, що $m > p$, відношення вигляду $\frac{S_1^2}{S_2^2}$

(варіант з сукупності F -відношень) має розподіл Фішера $F(m-p, n-m)$ [40,192]. Згідно з загальними положеннями, гіпотеза про адекватність моделі \hat{y} не приймається за рівня значущості α , якщо вказане

відношення перевищує квантиль рівня $(1 - \alpha)$ розподілу Фішера. У іншому випадку гіпотеза приймається. Зазначена перевірка реалізується розробленим програмним забезпеченням.

Згідно із вищесказаним, для створеної моделі визначили 8 різних точок, кожна з яких повторюється тричі (тобто всього 24 спостереження). Файл вводу, який містить значення x_i , наведено на рис. 2.5 (Зауваження: на рисунку 2.5, а також на наступних рисунках 2.6, 2.7 та 2.8 для зручності сприйняття представлено дані для першої, другої та восьмої точок).

Файл	Правка	Формат	Вид	Справка
0.5	0.4995	0.0005		
0.5	0.4995	0.0005		
0.5	0.4995	0.0005		
0.5	0.495	0.005		
0.5	0.495	0.005		
0.5	0.495	0.005		
...		
0.55	0.4475	0.0025		
0.55	0.4475	0.0025		
0.55	0.4475	0.0025		

Рис. 2.5. Файл *x.txt* – координати точок спостережень

Для перевірки адекватності моделі (2.13), перетворювали її до вигляду узагальненої лінійної шляхом заміни змінних:

$$z_1 = x_1; \quad z_2 = x_2; \quad z_3 = x_3; \quad z_{12} = x_1x_2; \quad z_{13} = x_1x_3; \quad z_{23} = x_2x_3; \quad z_{123} = x_1x_2x_3$$

Модель (2.13) матиме такий вигляд:

$$\hat{y} = \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{12} z_{12} + \beta_{13} z_{13} + \beta_{23} z_{23} + \beta_{123} z_{123} \quad (2.16)$$

Після вводу даних x_i , програмним чином формувалася матриця плану для розробленої моделі:

$$X = \begin{pmatrix} 1.1 & 0.500 & 0.4995 & 0.0005 & 0.24975 & 0.00025 & 0.00024975 & 0.000124875 \\ 1.2 & 0.500 & 0.4995 & 0.0005 & 0.24975 & 0.00025 & 0.00024975 & 0.000124875 \\ 1.3 & 0.500 & 0.4995 & 0.0005 & 0.24975 & 0.00025 & 0.00024975 & 0.000124875 \\ 2.1 & 0.500 & 0.4950 & 0.0050 & 0.24750 & 0.00250 & 0.00247500 & 0.001237500 \\ 2.2 & 0.500 & 0.4950 & 0.0050 & 0.24750 & 0.00250 & 0.00247500 & 0.001237500 \\ 2.3 & 0.500 & 0.4950 & 0.0050 & 0.24750 & 0.00250 & 0.00247500 & 0.001237500 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 8.1 & 0.5500 & 0.4475 & 0.0025 & 0.246125 & 0.001375 & 0.00111875 & 0.0006153125 \\ 8.2 & 0.5500 & 0.4475 & 0.0025 & 0.246125 & 0.001375 & 0.00111875 & 0.0006153125 \\ 8.3 & 0.5500 & 0.4475 & 0.0025 & 0.246125 & 0.001375 & 0.00111875 & 0.0006153125 \end{pmatrix}$$

На рис. 2.6 представлена ця матриця, яка для зручності користувача виведена у вікно форми за допомогою програмного забезпечення, створеного мовою C++ з використанням сучасних методів програмування [193,194]:

Матриця плану						
z1	z2	z3	z4	z5	z6	z7
0,50000	0,49950	0,00050	0,24975	0,00025	0,00025	0,00012
0,50000	0,49950	0,00050	0,24975	0,00025	0,00025	0,00012
0,50000	0,49950	0,00050	0,24975	0,00025	0,00025	0,00012
0,50000	0,49500	0,00500	0,24750	0,00250	0,00247	0,00124
0,50000	0,49500	0,00500	0,24750	0,00250	0,00247	0,00124
0,50000	0,49500	0,00500	0,24750	0,00250	0,00247	0,00124
...
0,55000	0,44750	0,00250	0,24612	0,00137	0,00112	0,00062
0,55000	0,44750	0,00250	0,24612	0,00137	0,00112	0,00062
0,55000	0,44750	0,00250	0,24612	0,00137	0,00112	0,00062

Рис.2.6. Сформована програмним чином матриця плану

Для прикладу, для змінної y_1 одержали такі дані спостережень (рис. 2.7).

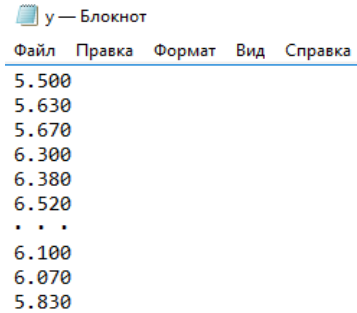


Рис. 2.7. Файл *y.txt* – експериментальні дані спостережень y_1

Обчислені за допомогою програмного забезпечення середні значення для кожної точки спостережень та відповідні оцінки функції регресії для змінної y_1 моделі (2.16) наведено на рис. 2.8.

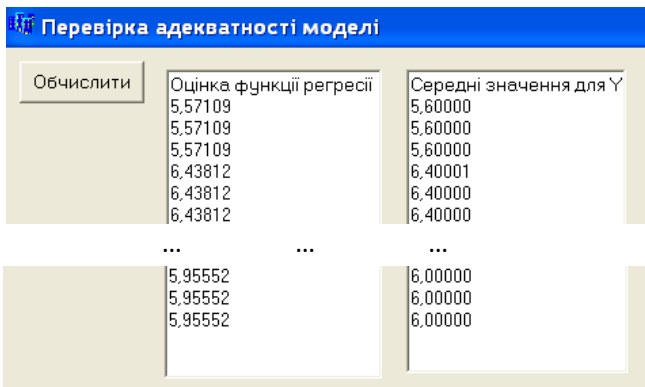


Рис. 2.8. Значення оцінок функції регресії та середніх величин y , отримані в створеному програмному забезпеченні

В подальшому знаходили F -відношення Фішера для всіх вихідних змінних моделі (2.16) за допомогою

створеного програмного додатку. Отримали значення, наведені на рис. 2.9.

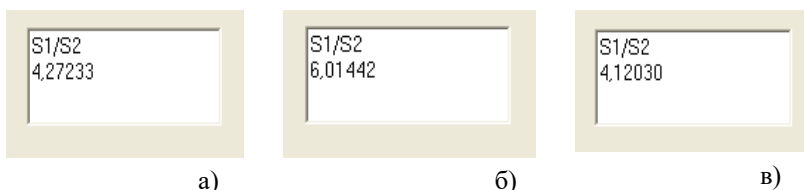


Рис. 2.9. F-відношення, отримані в програмному додатку для y_1 (а), y_2 (б) та y_3 (в)

На заключному етапі, після виконання всіх перерахованих операцій приймали рішення з приводу гіпотези щодо адекватності розробленої математичної моделі.

В результаті одержали: для $\alpha = 0.01$
 $F(m - p, n - m) = F(8 - 7, 24 - 8) = F(1, 16) = 8.531$, тобто для всіх y з моделі (2.16) розраховане відношення $\frac{S_1^2}{S_2^2}$

менше за значення $F(m - p, n - m)$. Отже, гіпотеза про адекватність моделі підтверджена.

Таким чином, за допомогою спеціально створеного програмного забезпечення (лістинг – див. додаток) здійснили перевірку адекватності математичної моделі деформації крапель полімеру дисперсної фази в матриці за течії полімерної дисперсії із широкого каналу формувального отвору у вузький шляхом перевірки відповідних лінійних гіпотез. Модель виявилась адекватною, що дає підстави для її використання у подальших дослідженнях, зокрема – для прогнозування

поведінки системи, а також для оптимізації її параметрів. Крім того, створене програмне забезпечення може бути застосоване до більш широкого спектру багатокомпонентних систем.

2.2.3. Математичне моделювання деформування краплі компоненту дисперсної фази в розплавах нанонаповнених сумішей полімерів. Відомо, що перспективним напрямком модифікації полімерів та їх сумішей є створення нанокомпозитів, в яких комплекс бажаних властивостей досягається за рахунок оптимальної комбінації компонентів (див. розд. 1.2 і 1.3). Використання наповнювачів різних розмірів, форми та хімічної природи дозволяє покращити механічні показники матеріалів та надати їм нові функціональні характеристики (негорючість, бактерицидність, електропровідність, сорбційну здатність тощо). Так, введення наночастинок діоксиду кремнію та композиційних добавок на його основі в розплав суміші поліпропілен/співполіамід дозволило регулювати процеси структуроутворення ПП в матриці СПА і, таким чином, вдосконалювати структуру фільтрувального матеріалу. Фільтри на основі таких матеріалів поєднують високі ефективність очищення та продуктивність, а присутність нанонаповнювача в структурі фільтрувального шару надає їм бактерицидність [28,36].

Для створення нових наноматеріалів та регулювання їх властивостей необхідне проведення фундаментальних досліджень і встановлення відповідних

закономірностей. Проте через складність і багатофакторність експериментів емпіричні підходи переважають над теоретичними. Використання методу математичного моделювання при вивченні впливу нанодобавок на процеси структуроутворення в розплавах несумісних сумішей полімерів дозволяє прискорити цей процес та узагальнити експериментальні результати.

За течії полімерних дисперсій компонент дисперсної фази утворює різні типи структур: рідкі циліндри (струмені), шари, краплі тощо. Для опису реологічної поведінки розплавів полімерних дисперсій використовуються ті самі закони класичної механіки, що і для моделювання низькомолекулярних систем (суспензій та емульсій) [173]. В той же час суміші полімерів – це особливий клас колоїдних дисперсій типу «полімер в полімері». Важливою відмінністю його є утворення між двома компонентами міжфазного перехідного шару, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву полімеру в об'ємі. В нанонаповнених системах навколо наночастинки також утворюється міжфазний шар на межі поділу наповнювач/полімер, товщина якого коливається в межах $(0,0004 \div 0,16)$ мкм [94]. При цьому в залежності від ступеню спорідненості між полімером і добавкою, наночастинки можуть локалізуватися в об'ємі розплаву або на межі поділу фаз та впливати на величину поверхневого натягу і реологічні властивості компонентів.

Розроблена з позицій структурно-континуального підходу математична модель деформації крапель

компоненту дисперсної фази (система диференціальних рівнянь 2.10) дозволяє визначити вплив об'ємної концентрації, реологічних властивостей інгредієнтів та зміни поверхневого натягу на формування морфології полімерного композиту. Перевагою цієї моделі є те, що вона враховує всі основні положення континуальної механіки (суцільність середовища, нерозривність функцій, що характеризують його рух і стан) та особливості структури дисперсної фази. Форму краплі моделювали як еліпсоїд обертання, який змінює в процесі взаємодії з дисперсійним середовищем свої розміри, але зберігає об'єм. Деформацію краплі в залежності від орієнтації в потоці враховували за допомогою тензора швидкості деформації одноосного розтягу.

Модифікуюча дія нанодобавок в розплавах сумішей полімерів проявляється, перш за все, через їх вплив на сумісність компонентів (зменшення величини міжфазного натягу) та на зміну співвідношення в'язко-пружних характеристик вихідних полімерів (див. розділ 1.3). Відомо, що тверді наповнювачі зумовлюють загущуючий тиксотропний ефект, який призводить до росту в'язкості розплавів полімерів [62,68]. Підвищення в'язкості також має місце, коли між функціональними групами полімерів і наночастинками утворюються специфічні зв'язки. Еластичність розплавів, як правило, знижується через обмеження рухливості ланцюгів макромолекул в присутності твердих наночастинок. При модифікації розплавів сумішей полімерів добавку, як правило, попередньо вводять в один із компонентів. Вплив

наночастинок на зміну в'язкості розплавів дисперсної фази або дисперсійного середовища можна розрахувати, використавши формулу Ейнштейна для розведених суспензій (рівняння 2.1). Для порівняння даних, розрахованих за допомогою моделі (система рівнянь 2.11), та експериментальних досліджень було вивчено вплив добавок кремнезему марки А-300 та метилкремнезему, які вводили в кількості (0,1÷5,0) мас. %, на в'язкість розплаву поліпропілену. Встановлено, що за підвищення вмісту нанонаповнювача в'язкість зростає у 1,3 і 1,5 разів відповідно. В межах похибки вона співпадає з ефективною в'язкістю, визначеною за формулою (2.1). При цьому співвідношення в'язкостей підвищується, залишаючись меншим за одиницю (0,37÷0,49) [156]. Розрахунки, зроблені за допомогою моделі, показали, що така зміна реологічних показників несуттєво впливає на величину деформації крапель дисперсної фази. Проте експериментальні дослідження свідчать, що введення (0,1÷5,0) мас. % діоксиду кремнію в розплав суміші ПП/СПА і ПП/ПВС покращує процес формування фібрил ПП в матриці: їх середній діаметр зменшується майже вдвічі та зростає однорідність розподілу [80,81]. Це пов'язано з впливом наночастинок на міжфазні явища, а саме зі зменшенням величини поверхневого натягу на межі поділу фаз.

Із фундаментальних класичних співвідношень, які описують термодинамічну рівновагу в низькомолекулярних дисперсних системах, витікає, що дисперсійне середовище за течії діє на дисперговану в

ньому краплю з силою, яка пропорційна градієнту швидкості зсуву, в'язкості середовища та є функцією співвідношення в'язкостей компонентів. Крапля полімеру дисперсної фази протидіє деформації з силою [187]:

$$T_{\gamma} = 2 \gamma_{\alpha\beta} / r \quad (2.17)$$

де: $\gamma_{\alpha\beta}$ – міжфазний натяг; r – радіус краплі

В той же час здатність краплі до деформації значною мірою визначається її еластичністю. У математичній моделі (2.11) протидія краплі деформації враховується через величину модуля пружності G , який входить у рівняння для визначення реологічної сталої λ_1 . Для оцінки впливу величини міжфазного натягу на здатність до деформації крапель дисперсної фази у вираз для визначення реологічної сталої λ_1 були внесені зміни, виходячи з того, що $G = T_{\gamma}$. За умови рівноваги сил внутрішньої пружності (G) та опору деформації (T_{γ}) рівняння для визначення λ_1 буде мати вигляд (2.12) [39].

Модифіковану модель перевіряли на адекватність, тобто здатність передбачати результати досліджень в деякій області з необхідною точністю, шляхом порівняння величин деформації краплі, розрахованих за її допомогою, з експериментальними даними. Для цього були використані результати досліджень впливу добавок компатибілізаторів (кремнійорганічна рідина марки ПЕС-5 і співполімер етилену з вінілацетатом СЕВА) на величину міжфазного натягу та структуру екструдатів суміші поліпропілен/співполіамід. Проведені за допомогою моделі розрахунки свідчать, що модифікована математична модель описує реальний процес деформації

краплі полімеру дисперсної фази у вхідній зоні, а саме: q є функцією величини міжфазного натягу і об'ємної концентрації поліпропілену (табл. 2.6).

Таблиця 2.6. Залежність деформації краплі дисперсної фази від величини міжфазного натягу у вихідних та компатибілізованих сумішах ПП/СПА

Назва і склад суміші, об. %	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м	\bar{d} , мкм	q
ПП/СПА 22,3/77,7	2,60	3,8	103
ПП/СПА 33,0/67,0	2,60	5,7	230
ПП/СПА 50,4/49,6	мікрофібрили не утворюються		
ПП/СПА/ПЕС-5 22,3/77,6/0,1	1,90	1,8	160
ПП/СПА/СЕВА 50,4/47,5/2,5	1,85	4,0	517
ПП/СПА/СЕВА/ПЕС-5 50,4/46,8/2,5/0,3	1,30	2,8	929
ПП/СПА/СЕВА/ПЕС-5 50,4/47,6/1,7,0,3	0,53	1,8	3240

В таблиці 2.7 зроблено співставлення експериментальних даних, які відображають характер процесів структуроутворення в екструдатах нанонаповнених метилкремнеземом сумішей ПП/СПА і ПП/ПВС при зміні величин міжфазного натягу, і розрахованих за допомогою моделі величин q крапель поліпропілену. Дані таблиці свідчать, що величини міжфазного натягу, визначені з використанням теорії руйнування рідкого циліндра, для нанонаповнених композицій значно нижчі, порівняно з вихідною сумішшю.

Таблиця 2.7. Залежність деформації краплі дисперсної фази від величини міжфазного натягу в нанонаповнених сумішах

Назва суміші	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м	\bar{d} , мкм	q
ПП/СПА	2,60	4,0	98
ПП/СПА/метилкремнезем	0,75	2,6	343
ПП/ПВС	0,73	3,5	349
ПП/ПВС/метилкремнезем	0,47	1,7	542

Це зумовлює зменшення затрат енергії на утворення нових поверхонь дисперсної фази, тобто сприяє диспергуванню і деформації крапель ПП в матричному полімері: величина деформації у нанонаповнених системах різко зростає, що сприяє зниженню середнього діаметра ПП мікрофібрил у (1,5÷2,1) рази. Результати, одержані за допомогою моделі, добре узгоджуються з експериментальними даними щодо впливу нанодобавки на процеси структуроутворення, а саме: введення наповнювача сприяє зменшенню середнього діаметра поліпропіленових мікрофібрил завдяки зниженню поверхневого натягу на межі поділу фаз.

2.2.4. Математичне моделювання та комп'ютерна візуалізація процесу деформування краплі полімеру дисперсної фази в матриці. Змішування полімерів є не тільки простим, доступним та ефективним методом їх модифікації, але й забезпечує досягнення унікальних ефектів. Прикладом цього є явище формування компонентом дисперсної фази *in situ* фібрил мікро- та нанорозмірів у дисперсійному середовищі [1,3,12,24-36].

Це дозволило розробити новий метод одержання самоармованих полімерних композитів та тонковолокнистих матеріалів з новими функціональними властивостями. На сьогодні можливість якнайшвидшого практичного застосування таких виробів сприяє проведенню експериментальних досліджень та їх перевагу над теоретичними. Однак лише науково обґрунтований підхід до вибору компонентів суміші, її складу, встановлення взаємозв'язку між макрореологічними властивостями вихідних полімерів та морфологією системи дозволить одержувати матеріали із заздалегідь визначеними показниками. Проводячи експерименти, дослідники кожного разу вимушені розглядати безліч різноманітних варіантів, покладаючись на власний досвід та інтуїцію. При цьому традиційні методи часто є довготривалими і потребують значних матеріальних затрат. Прискоренню і вдосконаленню досліджень, пов'язаних з багатофакторними експериментами, та знаходженню оптимальних рішень сприяє використання методів математичного та комп'ютерного моделювання складних явищ і процесів, що мають місце в полімерних системах.

Вивчення дисперсних полімерних сумішей методом математичного моделювання показали, що для опису макро- і мікрореологічної поведінки їх розплавів можуть бути використані підходи класичної механіки та структурні моделі, які застосовуються при моделюванні систем типу суспензій, емульсій та колоїдних розчинів. Найбільш придатним для розробки математичних моделей

дисперсій є структурно-континуальний підхід, який поєднує феноменологічний та структурний методи і дає можливість враховувати всі основні положення континуальної механіки та особливості поведінки дисперсної фази [172,173,175]. Розроблена з позицій структурно-континуального підходу математична модель деформації крапель компоненту дисперсної фази за течії розплаву суміші полімерів представляє собою систему диференціальних рівнянь (2.10, 2.11) та дозволяє визначати орієнтацію крапель в потоці, величину деформації в залежності від реологічних властивостей компонентів суміші, об'ємної концентрації дисперсної фази та величини міжфазного натягу [37-39]. Для подальшого дослідження впливу різних факторів на процеси структуроутворення за течії полімерної дисперсії та наглядної демонстрації вказаного явища студентам під час навчання було розроблено програмне забезпечення для комп'ютерної візуалізації формування фібрил одного полімеру в матриці іншого [195].

Теоретичні дослідження в механіці полімерних систем свідчать, що за течії розплавів в дисперсійному середовищі виникають напруги, які передаються краплям дисперсної фази та забезпечують їх деформацію і орієнтацію в потоці. За малих градієнтів швидкості крапля набуває форму еліпсоїда обертання, а за великих – перетворюється в рідкий циліндр. Для переробки полімерів і їх сумішей використовується екструзійне обладнання, в якому завжди є зона, де розплав тече із широкого резервуару у вузький. За такої геометрії течії поздовжнє і

зсувове деформування накладаються одне на друге, лінії потоку сходяться, утворюючи конус. При цьому вектори локальних швидкостей мають дві складові: в напрямку течії – швидкість розтягу та в поперечному напрямку – швидкість зсуву. На осі потоку діють лише розтягувальні напруги, які зароджуються далеко від входу в отвір, зростають за величиною, досягаючи максимуму на вході у формувальну насадку [186]. Під дією цих напруг за течії розплавів сумішей формується мікроструктура їх екструдатів.

В створеній нами моделі для аналізу поля швидкостей у вхідній зоні використовували циліндричну систему координат, оскільки лінії току на вході в канал мають радіальну складову швидкості. Форму краплі приймали за еліпсоїд, а її деформацію враховували за допомогою тензора швидкості деформації одноосного розтягу. Математичну модель (2.11) розв'язували чисельно методом Рунге-Кутта за допомогою спеціально написаної програми (лістинг – див. додаток) [196,197]. В результаті отримували значення параметрів, які є функцією тривалості течії розплаву суміші полімерів у вхідній зоні формувального каналу.

Комп'ютерна модель дає змогу моделювати течію розплаву суміші полімерів та деформацію краплі компонента дисперсної фази, змінюючи основні чинники, що впливають на процес, зокрема – в'язкість вхідних полімерів та величину поверхневого натягу на межі поділу фаз, а також гідродинамічний параметр – кут відхилення осі симетрії краплі від осі течії.

Основною задачею етапу комп'ютерного моделювання і візуалізації була модифікація та розширення існуючого програмного забезпечення (ПЗ). Створене ПЗ умовно можна розділити на дві частини: розрахункову (математичну) та графічну (частину візуалізації). За допомогою раніше розробленого програмного забезпечення [40] розв'язували систему диференціальних рівнянь (2.11) у вигляді функцій, залежних від часу (програмним чином ці функції табулювались). На етапі візуалізації за отриманими результатами будували модель краплі компонента дисперсної фази. Відповідно до створеної моделі, крапля – це еліпсоїд, а проекція його на площину – еліпс. Для побудови еліпса було розроблено спеціальний алгоритм, оскільки стандартні графічні процедури мов програмування не дають змоги будувати «похилий» еліпс. Для відображення процесу деформації краплі у часі було реалізовано передачу даних від розрахункової частини ПЗ до графічної, яка відбувалася у дискретні моменти часу. Ефект анімації досягався за рахунок перемальовування вікна виводу у ці моменти. Головну форму програми з панеллю графічної демонстрації представлено на рис. 2.10, на якому крапля наведена в початковий момент часу (тобто, вона ще не деформована). При цьому кут між напрямком течії та віссю обертання еліпсоїда (θ) складав 0,4 радіан.

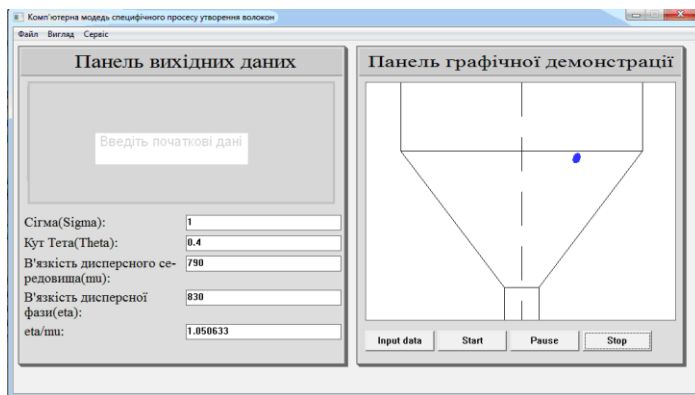


Рис. 2.10. Комп'ютерна модель деформації краплі полімеру дисперсної фази в матриці

Відомо, що на здатність краплі до деформації та перехід у струмінь (мікрофібрилу) впливає багато чинників, основними з яких є співвідношення в'язкостей і еластичностей розплавів змішуваних компонентів та ступінь їх взаємодії у міжфазному шарі. З точки зору гідродинаміки, процес диспергування полімерних крапель в полімер-полімерних системах відбувається найбільш ефективно, коли величини в'язкостей і еластичностей дисперсної фази і дисперсійного середовища є близькими [186,198,199], тобто величина деформації краплі (q) є функцією співвідношення в'язкостей (K) полімерів дисперсної фази (η) і матричного (μ). Результати досліджень, виконані на багатьох сумішах полімерів (див. розділ 1.3, 1.4.), свідчать, що відхилення величини K від одиниці призводить до погіршення умов для формування мікрофібрилярної структури: зростає середній діаметр мікрофібрил, утворюються інші типи структур (частинки,

плівки). Моделювання впливу співвідношення в'язкостей компонентів на величину q проводили за інших однакових умов: вміст волоконутворюючого полімеру складав 30,0 об. %, $\theta = 0,4$, величина міжфазного натягу $\gamma_{\alpha\beta} = 0,5$. Наведене на рис. 2.11 зображення процесу розтягу краплі в потоці чітко демонструє вказану залежність – зі збільшенням співвідношення в'язкостей компонентів здатність до деформації крапель дисперсної фази зменшується.

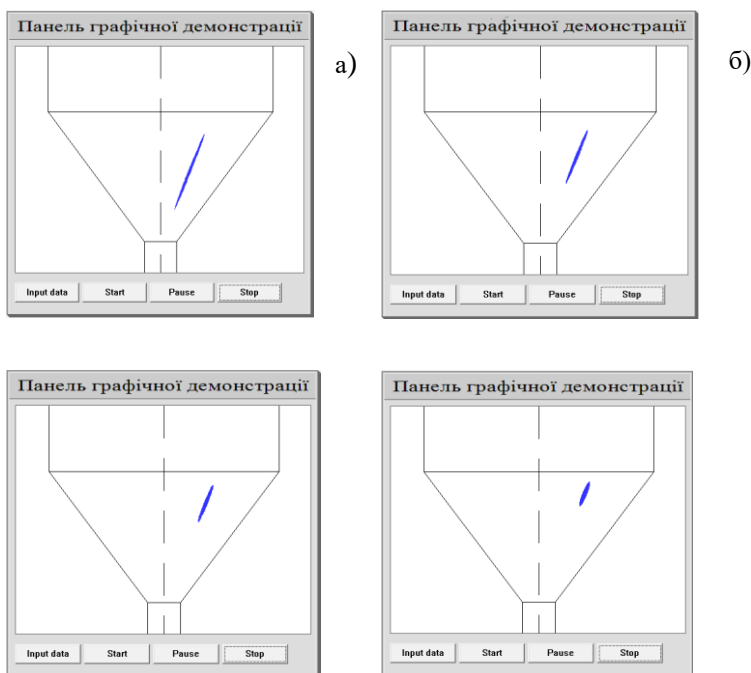


Рис.2.11. Комп'ютерна модель впливу співвідношення в'язкостей полімеру дисперсної фази β) гриці на деформацію краплі: γ) $K=1,0$ (а); $K=2,5$ (б), $K=6,7$ (в); $K=10,0$ (г)

Відомо, що дисперсійне середовище за течії діє на дисперговану в ньому краплю з силою, яка зможе деформувати її, якщо є достатня взаємодія між двома полімерами суміші в перехідному шарі. Із фундаментальних співвідношень щодо рівноваги в дисперсних системах витікає, що найбільш дієвим фактором, який дозволяє регулювати параметри фазової структури, є величина міжфазного натягу. З точки зору термодинаміки, поверхневий натяг — це робота утворення одиниці площі нової поверхні шляхом розтягнення старої. Питома робота диспергування пропорційна величині міжфазного натягу, тобто зниження його підвищує ступінь деформації, що дає можливість отримувати мікрофібрили з меншими діаметрами. Це наглядно підтверджується анімацією, представленою на рис. 2.12. Дослідження, виконані методом математичного моделювання, показали, що утворення фібрил одного полімеру в матриці іншого найбільш ефективно реалізується за умови, що співвідношення в'язкостей компонентів дорівнює 1,0, величина міжфазного натягу є мінімальною, а крапля розміщується найближче до центральної осі потоку. Одночасне використання оптимальних значень всіх перерахованих параметрів зумовлює максимальну деформацію краплі.

Таким чином, створена комп'ютерна анімаційна модель адекватно відображає реальні процеси деформації крапель одного полімеру в масі іншого за течії розплавів сумішей у вхідній зоні формувального отвору.

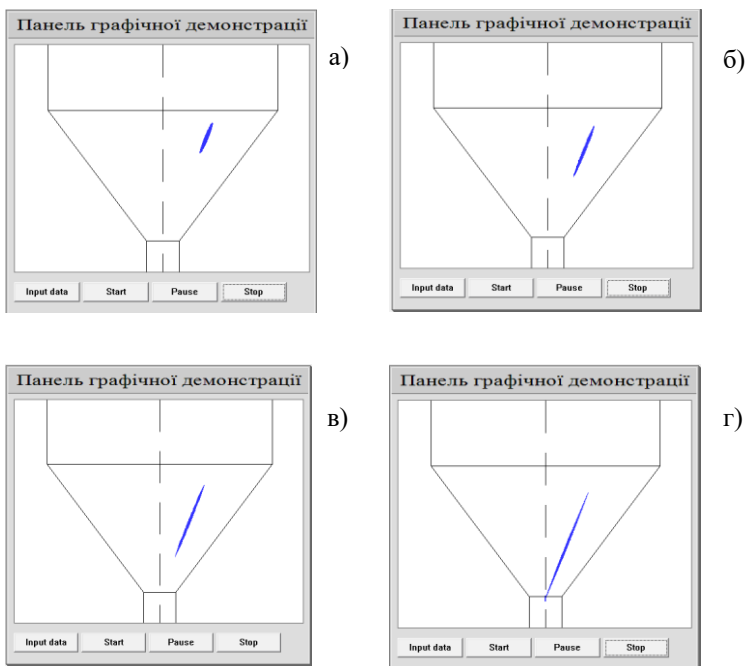


Рис.2.12. Комп'ютерна модель залежності деформації краплі від величини поверхневого натягу:

$\gamma_{\alpha\beta} = 3,0$ (а); $\gamma_{\alpha\beta} = 2,0$ (б); $\gamma_{\alpha\beta} = 1,0$ (в); $\gamma_{\alpha\beta} = 0,1$ (г)

Модифікація та розширення існуючого ПЗ дозволили наглядно демонструвати процес перетворення еліпсоїда в циліндр, тобто формування мікрофібрилярної морфології. Створене програмне забезпечення є внеском у теоретичні і практичні дослідження щодо деформації краплі в полімер-полімерних системах. Воно дає можливість візуалізації процесу за одночасної зміни кількох параметрів без проведення довготривалих дослідів, а також першодбачити поведінку системи за умови додавання у неї третьої речовини (компатибілізатор, наноаповнювач),

що є одним із методів надання нових унікальних властивостей полімерним композитам за рахунок регулювання структури.

2.3. Програмне забезпечення для обробки та узагальнення експериментальних даних

2.3.1. Програмне забезпечення для визначення температурно-концентраційної суперпозиції за швидкістю зсуву в розплавах сумішей полімерів. Для обробки та узагальнення експериментальних даних щодо в'язко-пружних властивостей розплавів полімерів існує метод, оснований на температурно-(концентраційно-) часовій або частотній суперпозиції (приведенні) [200]. Суть суперпозиції щодо результатів реологічних досліджень полягає в тому, що експериментальні дані залежності логарифма напруги зсуву від логарифма швидкості зсуву, одержані за різних концентрацій (температур), можуть бути суміщені переміщенням вздовж осі швидкості зсуву на величину $lg a_T$ (a_T – коефіцієнт приведення). Застосування цього методу дає можливість суттєво збільшити діапазон досліджуваних значень швидкості зсуву. Сучасні прилади для реологічних досліджень охоплюють інтервал зміни швидкості зсуву шириною 2-3 десяткових порядки. Обробка результатів методом концентраційно-часової суперпозиції розширює зміну швидкості зсуву до 5-ти десяткових порядків.

Узагальнення даних щодо в'язкості проводили методом, запропонованим Виноградовим і Малкіним [200],

який ґрунтується на тому, що зміна ефективної в'язкості зумовлюється комплексом релаксаційних властивостей системи в початковому стані, тобто найбільшою ньютонівською в'язкістю (η_n). Для цього використовували такі приведені координати:

$$\eta_{np} = \eta / \eta_n \quad \dot{\gamma}_{np} = \eta_n \cdot \dot{\gamma} \quad (2.18)$$

де: η_n – найбільша ньютонівська в'язкість; $\dot{\gamma}$ – градієнт швидкості зсуву; η_{np} – приведена в'язкість; $\dot{\gamma}_{np}$ – приведений градієнт швидкості зсуву

У випадках, коли ньютонівський відрізок кривої в експерименті не досягався, η_n знаходили методом екстраполяції залежності $\lg \eta - \lg \tau$ при $\lg \tau \rightarrow 0$, як це описано в роботі [200].

Узагальнення можливе за умови, що релаксаційні спектри полімерних систем подібні за різних температур та концентрацій. Відомо, що для багатьох бінарних сумішей полімерів існують досить широкі області, де залежність в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах є інваріантною по відношенню до складу [27,201]. При цьому суперпозиція завжди має місце для того дисперсійного середовища, розплав якого характеризується більшою аномалією в'язкості і еластичністю. Обробка експериментальних даних щодо в'язкісних властивостей сумішей ПП/СПА свідчить про відсутність інваріантності від складу (рис. 2.13) [202]. Це узгоджується з висновками роботи [201]: для досліджених сумішей дисперсійним середовищем є СПА, режим течії

та еластичність якого значно менші за аналогічні показники для дисперсної фази (ПП).

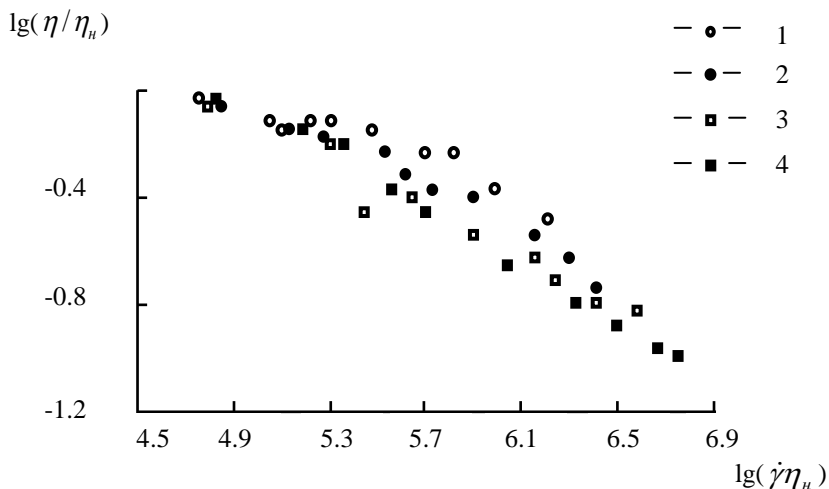


Рис. 2.13. Залежність в'язкості розплаву суміші ПП/СПА від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1 ÷ 4 відповідають вмісту поліпропілену, мас. %: 20; 30; 40; 50

Для наочного представлення і узагальнення експериментальних даних було створено спеціальне програмне забезпечення мовою C++ в середовищі C++ Builder [193, 194]. На рис. 2.14 представлено результати роботи програми за відсутності температурно-композиційної суперпозиції.

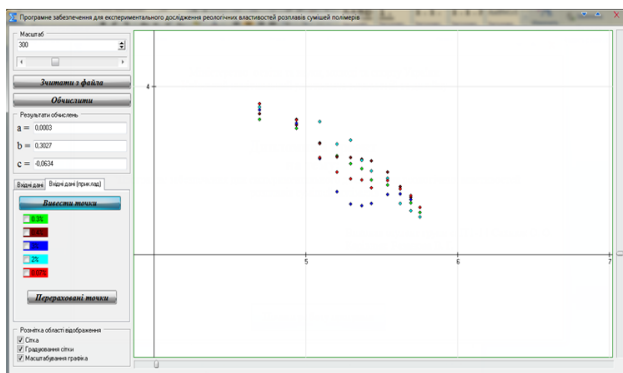


Рис. 2.14. Програмне представлення залежності в'язкості розплаву сумішей ПП/СПА від швидкості зсуву в приведених координатах

Результати узагальнення даних для сумішей ПП/ПВС з різним вмістом поліпропілену показали інваріантність залежності в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах Виноградова-Малкіна щодо концентрації ПП (рис. 2.15).

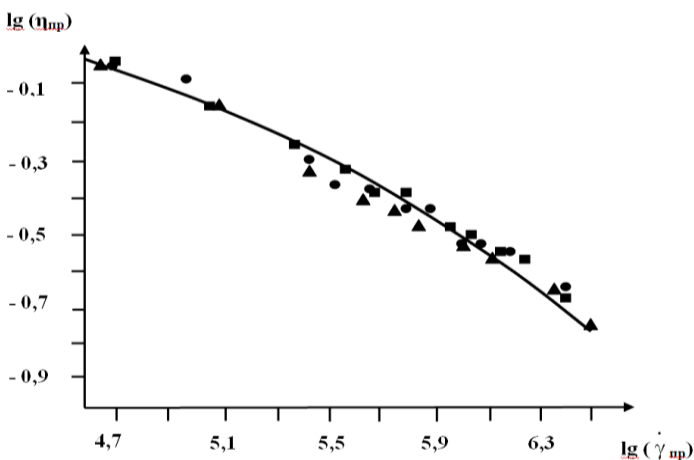


Рис. 2.15. Залежність в'язкості від швидкості зсуву в приведених координатах для розплавів сумішей ПП/ПВС складу, % мас.: ■ – 20/80; ▲ – 30/70; ● – 40/60

Як видно з рис. 2.15, у координатах $lg(\eta/\eta_n) - lg(\eta_n \cdot \dot{\gamma})$ для всіх сумішей точки досить скупчено розташовуються біля однієї загальної кривої, незважаючи на те, що для розплаву ПВС характерні менші еластичність та ступінь відхилення від ньютонівського режиму течії. Це свідчить про те, що вплив складу суміші на ефективну в'язкість проявляється тільки через найбільшу ньютонівську в'язкість.

Щодо можливості концентраційної суперпозиції у багатокомпонентних композиціях, відомості обмежені. Так, автори [203] показали відсутність інваріантності для сумішей ПП/СПА, компатибілізованих олеатом натрію, за різного вмісту солі. Це пояснюється змінами релаксаційного спектру розплавів модифікованих сумішей, обумовленими поверхневою активністю та пластифікуючою дією компатибілізатора. В той же час для сумішей ПП/СПА встановлена інваріантність в'язкості щодо концентрації добавок силоксанової рідини (ПЕС-5) і бінарних композицій компатибілізаторів ПЕС-5/співполімер етилену з вінілацетатом [204].

Дослідження властивостей суміші ПП/СПА складу 30/70 мас. %, наповненої вуглецевими нанотрубками (ВНТ), показали [205], що для них має місце інваріантність по відношенню до вмісту добавки (рис. 2.16). Це свідчить про те, що в досліджених нанонаповнених сумішах вплив складу композиції на ефективну в'язкість розплаву цілком проявляється через найбільшу ньютонівську в'язкість, і можливість концентраційної суперпозиції в розплавах

визначається різницею в чутливості компонентів до інтенсивності зсуву.

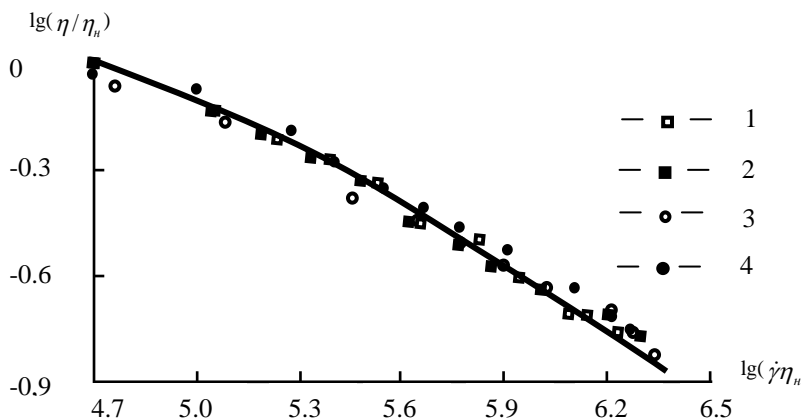


Рис. 2.16. Залежність в'язкості розплавів від швидкості зсуву в приведених координатах для сумішей ПП/СПА/ВНТ. Точки 1 ÷ 4 відповідають вмісту ВНТ, мас. %: 0; 0,1; 0,5; 1,0

Програмне зображення наведених результатів, а також крива течії представлено на рис. 2.17.

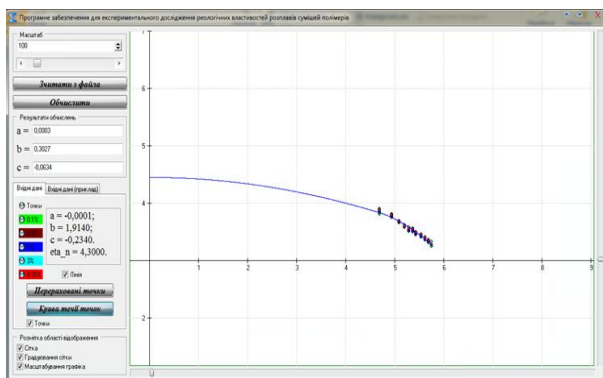


Рис. 2.17. Програмне представлення залежності в'язкості розплавів від швидкості зсуву в приведених координатах для сумішей ПП/СПА/ВНТ

Відомо, що залежність в'язкості розплавів і розчинів вихідних полімерів у приведених координатах інваріантна від температури [200]. Питання щодо можливості температурної суперпозиції в розплавах бінарних та модифікованих сумішей полімерів є дискусійним. В ряді робіт зроблено висновок, що температурне приведення для розплавів сумішей полімерів, як правило, можливе. Так, були одержані криві в приведених координатах, інваріантні від температури для розплавів сумішей ПП/СПА з добавками олеату натрію як компатибілізатора [203].

Виконане узагальнення в'язкісних властивостей для композицій ПП/СПА, що містять 0,5 мас. % ВНТ, за різних температур свідчить, що для вихідної та модифікованих сумішей при всіх досліджених концентраціях вуглецевих нанотрубок температурна інваріантність виповнюється (рис. 2.18) [205].

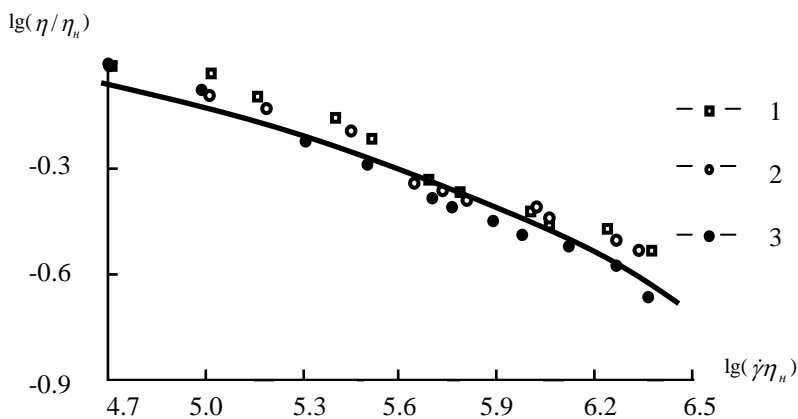


Рис. 2.18. Температурно-інваріантна залежність в'язкості розплавів суміші ПП/СПА/ВНТ від швидкості зсуву в приведених координатах. Точки 1-3 відповідають температурам, °С: 190 (1); 210(2); 220(3)

Тим самим було підтверджено, що вуглецеві нанотрубки не змінюють характер релаксаційного спектру розплаву вихідної суміші, а вплив температури на ефективну в'язкість розплавів трикомпонентних систем, як і для вихідних полімерів, проявляється через η_n .

Існування універсальної залежності η в приведених координатах доводить, що релаксаційні спектри розплавів досліджуваних сумішей подібні та описуються однією і тією ж функціональною залежністю, тобто логарифмічна форма релаксаційного спектру однакова для розплавів суміші в усьому діапазоні концентрацій. Таким чином, для розплавів нанопоповнених композицій проявляються такі самі закономірності їх реологічної поведінки, як і для розплаву вихідної суміші.

В практичному плані використання методу побудови температурно- або концентраційно-інваріантної характеристики в'язкості дає можливість, знаючи температурну (концентраційну) залежність η_n і залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву за одного складу або температури суміші, визначити величини η за всіх значень напруг зсуву для інших концентрацій і температур.

2.3.2. Програмне забезпечення для визначення реологічних характеристик розплавів полімерів та їх сумішей. Особливістю переробки полімерів у виробі є необхідність їх переведення у в'язко-текучий стан з метою надання необхідної форми. Відомо, що в основі класичної гідромеханіки лежить модель в'язкої рідини Ньютона,

згідно з якою напруга зсуву (τ) прямо пропорційна швидкості деформації ($\dot{\gamma}$): $\tau = \eta\dot{\gamma}$, де коефіцієнт пропорційності η називають в'язкістю. Для розплавів високомолекулярних сполук характерною є так звана аномалія в'язкості, тобто відхилення від вказаного закону Ньютона, яке пов'язане з внутрішньою структурою розплавів полімерів. Характер течії таких систем підпорядковується ступеневому закону:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}^n \quad (2.19)$$

де: n – ступінь відхилення від ньютонівської течії

З огляду на це, доцільним є вивчення реологічної поведінки вихідних, модифікованих розплавів полімерів та їх сумішей з метою встановлення основних закономірностей течії як чинника, що впливає на формування морфології композитів та на технологічні параметри переробки. Серед різних властивостей полімерних систем у в'язко-текучому стані важливою в практичному відношенні є ефективна в'язкість. Для дослідження реологічних характеристик розплавів полімерів використовують капілярні віскозиметри постійного тиску, оскільки в них течія відбувається за зсувовим механізмом, як і у технологічному обладнанні для їх переробки [186]. Розрахунок параметрів течії розплавів полімерів та представлення одержаних результатів у графічному вигляді є достатньо трудомістким та потребує значних затрат часу, що і обумовило створення спеціального програмного забезпечення (лістинг – див. додаток) [206], яке

розробляли в середовищі Delphi мовою Object Pascal [196,207,208]. Для проведення експериментальних досліджень використовували вихідний поліпропілен та модифікований нанодобавкою срібло/оксид алюмінію (Ag/Al₂O₃), яку вводили в кількості (0,1÷3,0) мас. %. Реологічні характеристики досліджуваних розплавів полімерних систем вивчали за допомогою капілярного віскозиметра марки МВ-2. Течія розплаву через капіляр відбувається за рахунок перепаду тисків між його кінцями:

$$\Delta P = P/F \quad (2.20)$$

де: P – маса поршня, рамки і навантажувальних дисків та зусилля пружини індикатора; F – площа поршня

Обробку експериментальних результатів здійснювали з використанням загальноприйнятої методики для неньютонівських систем. Напругу зсуву на стінці капіляру визначали за рівнянням:

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot r}{2L}$$

$$\tau = \frac{4r \cdot P}{\pi \cdot d_n^2 \cdot 2L} = K_1 \cdot P \quad (2.21)$$

де: r , L – радіус і довжина капіляру відповідно;

d_n – діаметр поршня;

K_1 – постійна величина для даного капіляру, яка залежить від його діаметра і довжини

Для спрощення розрахунків рівняння (2.21) переводили в логарифмічну систему:

$$\lg \tau = \lg K_1 + \lg P \quad (2.22)$$

Швидкість зсуву залежить від об'ємної швидкості витікання розплаву із капіляру (Q) і розраховується за формулою:

$$D = \frac{Q}{\pi r^3} \quad (2.23)$$

$$Q = \frac{S \cdot \pi \cdot d_n^2}{4t} \quad (2.24)$$

де S – переміщення поршня під дією перепаду тиску, заміряне по індикатору;

t – час, за який здійснюється переміщення поршня.

В логарифмічній системі рівняння (2.24) матиме вигляд:

$$\lg D = \lg K_2 + \lg \left(\frac{S}{t} \right) \quad (2.25)$$

де K_2 – стала величина для даного капіляру

Величина швидкості зсуву, визначена за рівнянням (2.25), є орієнтовною, оскільки не враховує входових явищ, що мають місце при переході із широкого резервуару віскозиметра у вузький капіляр, тому на вході в нього за течії полімерного розплаву виникає перепад тиску, який значно більший, ніж для ньютоніських рідин [186]. Втрати тиску на вході в капіляр обумовлені перепадом тиску, що виникає в результаті східної течії, перебудовою профілю швидкостей потоку та здатністю розплаву полімеру накопичувати пружну енергію. Вказані втрати враховуються поправкою Вайсенберга-Рабіновича. Для цього за даними рівняння (2.25) будується попередня крива течії, що зв'язує напругу із градієнтом швидкості зсуву на

стімці капіляру. З неї розраховують режим течії як тангенс кута нахилу дотичної в даній точці кривої:

$$n = \frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \tau} \quad (2.26)$$

Програмне зображення попередньої кривої течії наведено на рис. 2.19.

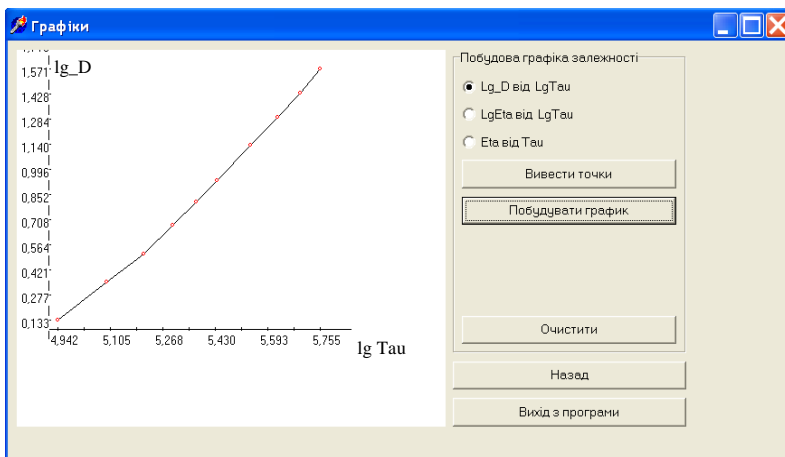


Рис.2.19. Програмне зображення попередньої кривої течії

Дана крива описує сукупність сталих режимів течії з різними швидкостями і напругами зсуву. Типова крива течії для неньютонівської рідини має S – подібну форму. За достатньо низьких та високих значень швидкостей і напруг зсуву ці величини пов’язані між собою прямопропорційною залежністю. Середня ділянка кривої течії неньютонівської рідини називається «структурною», кожна точка якої відповідає стану динамічної рівноваги між процесами руйнування і відновлення структури розплаву.

Для одержання істинної кривої течії та розрахунку величини в'язкості попередню криву течії умовно розділяють на дві частини: одна відповідає найбільшій ньютонівській в'язкості, а друга – «структурній» ділянці, а потім для них розраховують середнє значення показника n_{cp} . З урахуванням поправки Вайсенберга-Рабіновича швидкість зсуву визначають за формулою:

$$\gamma = \frac{(n_{cp} + 3) \cdot Q}{\pi \cdot r^3} \quad \text{або} \quad \gamma = (n_{cp} + 3) \cdot D \quad (2.27)$$

В логарифмічній системі рівняння (2.27) матиме вигляд:

$$\lg \gamma = \lg(n + 3) + \lg D \quad (2.28)$$

Величина в'язкості розраховується із виразу:

$$\lg \eta = \lg \tau - \lg D \quad (2.29)$$

Результати обробки експериментальних даних щодо течії розплаву поліпропілену, модифікованого 1,0 мас. % Ag/Al₂O₃, за допомогою створеної програми представлені на рис. 2.20.

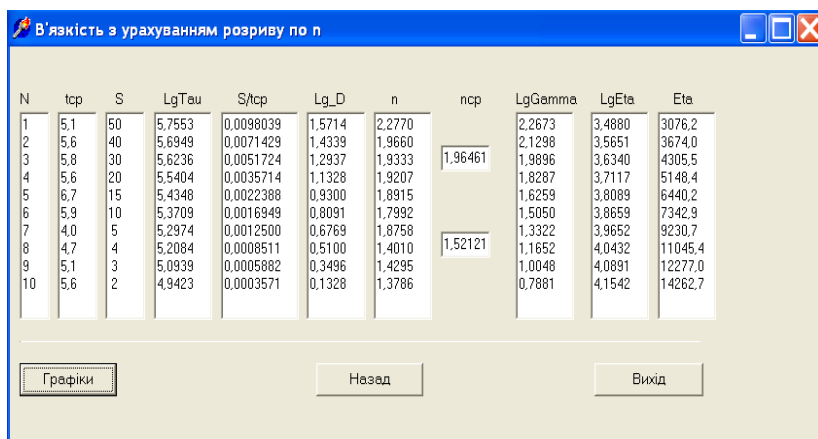


Рис. 2.20. Матеріальні функції процесу течії модифікованого розплаву поліпропілену

Розроблене програмне забезпечення дозволяє представити у графічному вигляді істинну криву течії $\lg \gamma = f(\lg \tau)$, а також залежності η від напруги і швидкості зсуву. На рис. 2.21 наведена функція $\lg \eta = f(\lg \tau)$ для розплаву поліпропілену, наповненого 1,0 мас. % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

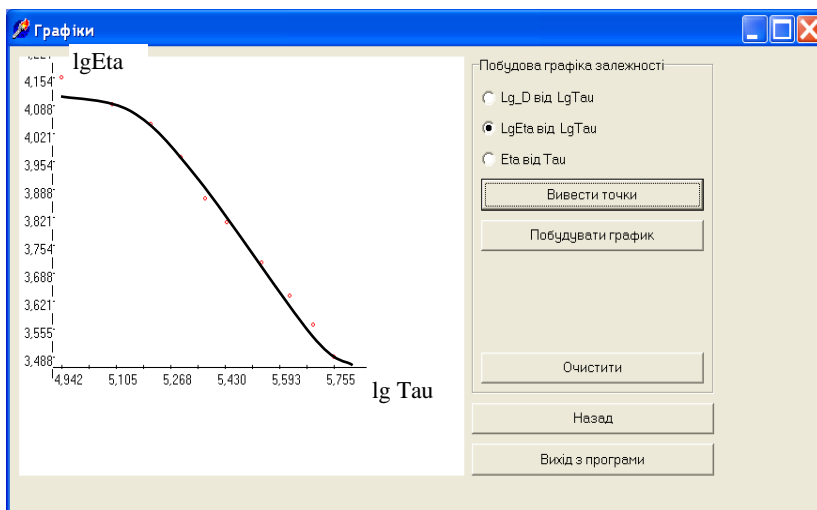


Рис.2.21. Програмне зображення залежності $\lg \eta = f(\lg \tau)$

Вплив вмісту нанодобавки срібло/оксид алюмінію на закономірності течії розплаву поліпропілену, розрахований за допомогою розробленої програми, наведені в таблиці 2.8. Одержані результати свідчать, що з введенням нанодобавки в'язкість розплавів поліпропілену закономірно зростає, тобто проявляється ефект наповнення твердою речовиною. Характер течії вихідного та

модифікованих розплавів ПП підпорядковується ступеневому закону.

Таблиця 2.8. Реологічні властивості розплавів вихідного та нанонаповненого поліпропілену

Показники	Концентрація нанодобавки, мас. %				
	0	0,1	0,5	1,0	3,0
в'язкість, Па*с	260	290	300	310	350
режим течії	2,1	2,0	2,0	1,9	1,9

При цьому ступінь відхилення від ньютонівської течії дещо зменшується з ростом вмісту наповнювача.

Таким чином, в середовищі Delphi мовою Object Pascal [207, 208] розроблено програмне забезпечення для обробки експериментальних результатів дослідження реологічних властивостей розплавів полімерів методом капілярної віскозиметрії. Створена програма дозволяє розраховувати в'язкість та режим течії розплавів, а також представляти результати у вигляді графічних зображень кривої течії і залежності в'язкості від напруги та швидкості зсуву. Одержані дані, визначені за різних температур та складу полімерних систем, дають важливу інформацію щодо структури і структурних перетворень розплавів полімерів. Створене ПЗ дозволяє суттєво скоротити термін і спростити процес обробки експериментальних результатів, а також вибрати технологічні параметри переробки в залежності від реологічних характеристик розплавів.

2.3.3. Програмне забезпечення для розрахунку параметрів кінетики розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого та величини міжфазного натягу. Як показано в розділах 1.2-1.4, властивості полімерних композитів визначаються фазовою структурою компоненту дисперсної фази в матриці, яка залежить від ступеня їх термодинамічної сумісності (абсолютно сумісні однорідні системи, частково сумісні і повністю несумісні). В несумісних системах часто має місце мікрофібрилярна морфологія, за якої один компонент утворює в масі іншого безліч рідких струменів (мікрофібрил) з діаметрами від десятих долей до декількох мікрометрів. Значний інтерес до таких структур пов'язаний з тим, що при формуванні композиційних матеріалів досягається ефект самоармування, ступінь якого можна регулювати, змінюючи величину співвідношення довжини і діаметра фібрил компоненту дисперсної фази [24,27,153,154]. Переробкою розплавів сумішей полімерів одержують мікрОВОлокна з унікальними структурою і властивостями та нові тонковолокнисті матеріали на їх основі (бавовноподібні синтетичні волокна і нитки, прецизійні фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо) [27,28,34-36]. Формування мікрофібрил (мікрОВОлокон) – це особливий тип структуроутворення, за якого відбувається деформація і злиття крапель дисперсної фази у струмені, які повинні зберігати свою стабільність в каналі формувального отвору і по виході з нього. Кінцева морфологія є результатом балансу між процесами деформації і розпаду, з одного боку, та коалесценції – з іншого. Деформація, капілярна

нестабільність та коалесценція є дієвими чинниками для створення бажаної структури полімерної дисперсії. Встановлення закономірностей розпаду струменів одного полімеру в матриці іншого є важливим для керування процесами змішування полімерів і волокноутворення. Так, час життя рідкого струменя визначає можливість реалізації формування мікрОВОлокон одного полімеру в матриці іншого, а температура їх розпаду – умови експлуатації.

Виходячи з вищесказаного, одним із важливих мікрореологічних процесів, що впливає на морфологію полімерної суміші, є розпад деформованих крапель або рідких циліндрів. Руйнування відбудеться тоді, коли сферична крапля видовжена настільки, що може утворювати еліпсоїд або ниткоподібний рідкий циліндр. Змінні, які контролюють ступінь деформації, також визначатимуть і критичні умови розпаду. Такими параметрами є співвідношення в'язкостей полімеру дисперсної фази і матриці та число Вебера. Рідкий полімерний струмінь є термодинамічно нестійким через не вигідне відношення поверхні до об'єму. За своєю природою руйнування рідкого циліндру є перехідним явищем. Перед розпадом на поверхні циліндру утворюються потовщення і стоншення, що зумовлює збільшення його поверхневої енергії, а руйнування є результатом прагнення системи до її зменшення (рис. 2.22). Для дослідження закономірностей розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого була розроблена методика [139,140], основана на вимірі

швидкості росту капілярних хвиль, відповідно до класичної теорії Томотіки.

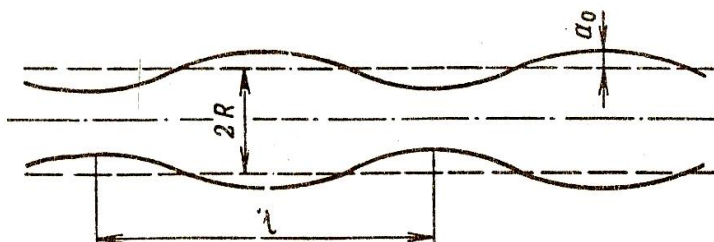


Рис. 2.22. Схематичне зображення рідкого циліндра під дією руйнівної хвилі

Для експериментів використали вихідну суміш поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. % та нанонаповнену композицію, яка містила 3,0 мас. % нанодобавки оксид титану/кремнезем. З метою оцінки кінетики розпаду струменів та визначення величини поверхневого натягу полімерних сумішей ($\gamma_{\alpha\beta}$) попередньо формували із них екструдати, робили поздовжні зрізи товщиною (10÷20) мкм, розміщували їх на предметному склі в імерсійному середовищі та нагрівали на столику мікроскопу МП-6 за постійної швидкості підйому температури (0,6 град/с). Через певні проміжки часу фотографували різні стадії розпаду струменів (мікрофібрил). За відповідної температури струмінь починав руйнуватися в місцях зменшення поперечного перетину під дією сил міжфазного натягу та розпадався на ланцюжок крапель (див. рис. 1.15). З мікрофотографій вимірювали початковий діаметр струменя (d_0), діаметри стовщень (d_e) і діаметри крапель (d_k), що утворилися під

дією температури, та відстань між їх центрами (λ_m). Для кожної пари полімерів аналізували до 100 фотознімків, а оскільки в один кадр потрапляло до 10 мікрофібрил, то загальне число величин r_k і λ_m перевищувало 1000. За час розпаду приймали термін, впродовж якого руйнувалася основна їх кількість у зрізі. Фіксували найнижчу температуру, за якої розпадалися мікрофібрили. Ця температура і визначає область їх експлуатації. Розрахунки здійснювали за відомим алгоритмом [209] за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення [196,197].

Вхідними даними для програми слугували результати опрацювання мікрофотографій, зроблених через відповідні проміжки часу (t), на яких заміряли діаметри «варикозних» потовщень (d_s) та заносили їх у текстові файли «Волокна.txt». Приклад файлу вводу наведено на рис. 2.23.

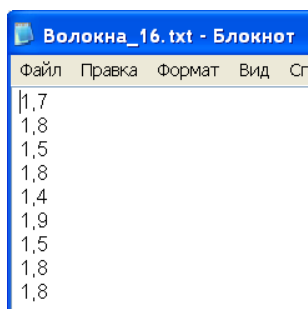


Рис. 2.23. Файл вводу даних для «варикозних» циліндрів

Після розпаду струменів визначали діаметри крапель (d_k) та відстань між їх центрами, яка відповідає довжині хвилі руйнівного збудження (λ_m). Дані заносили у текстові

файли «Частки.txt» та «Лямбда.txt», їх вигляд аналогічний файлу для волокон. Кількість відповідних файлів вводу залежить від числа мікрофотографій, а також від наявності на них відповідних типів структур. Крім того, з окремого файлу вводили моменти часу, в які відбувалось фотографування кожного кадру (файл «Час.txt»). За допомогою програми розраховували середній діаметр вихідних мікрофібрил (d_0) та середнє значення d_s для кожного t .

Причиною руйнування рідкого струменя є виникнення на його поверхні збурень хвильового характеру, амплітуда (a) яких зростає експоненціально з часом [138]. Струмені розпадаються за умови, що величина амплітуди збурення стає рівною їх радіусу. В логарифмічних координатах залежність a від t виражається прямою лінією.

$$\ln a = \ln a_0 + qt \quad (2.30)$$

Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі абсцис є коефіцієнтом нестабільності q .

В той же час, величина q є складною функцією хвильового числа і співвідношення в'язкостей компонентів суміші:

$$q = \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\eta R} \cdot F(\chi, K) \quad (2.31)$$

Для визначення величини коефіцієнта нестабільності спочатку розраховували $\ln\left(\frac{d_s - d_0}{d_0}\right)$, а потім визначили

q за формулою:

$$q = \frac{\Delta \ln \left(\frac{2(d_e - d_0)}{d_0} \right)}{\Delta t} \quad (2.32)$$

Розраховані величини зводили в таблицю. Проміжні результати роботи програми наведено на рис 2.24.

ln(2a0/d)	delta(ln(2a0/d))	t	delta(t)	q = delta(ln(2a0/d))/delta(t)
-2.613	0.538	22.34	10	0.053773
-2.075	0.310	22.44	10	0.030956
-1.765	0.448	22.54	10	0.044784
-1.318	0.323	23.04	10	0.032335
-0.994	0.191	23.12	8	0.023849
-0.803	0.106	23.22	10	0.010586
-0.698	0.132	23.38	16	0.008224
-0.566	0.079	23.47	9	0.008776
-0.487	0.055	23.56	9	0.006060
-0.432	0.045	24.07	11	0.004109
-0.387	0.053	24.14	7	0.007515
-0.335	0.103	24.22	8	0.012898
-0.232	0.030	24.38	16	0.001897
-0.201	0.068	24.46	8	0.008533

Рис. 2.24. Проміжні результати роботи програми

Для оцінки величини поверхневого натягу на межі поділу компонентів суміші використали залежність [138]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{q \cdot \mu \cdot d_0}{\Omega(\chi, K)} \quad (2.33)$$

де μ – в'язкість розплаву матричного полімеру;

χ – хвильове число руйнівного збурення;

Ω – табульована функція, що визначається з кривої залежності χ від K .

Хвильове число руйнівного збурення розраховували за формулою:

$$\chi = \frac{2\pi R}{\lambda_m} \quad (2.34)$$

де R – радіус струменя перед розпадом.

Величину R знаходили з рівняння:

$$r_k = (3R\lambda_m / 4)^{1/3} \quad (2.35)$$

В логарифмічній формі воно має вигляд:

$$\lg R = \frac{3}{2} \lg r_k - \frac{1}{2} \lg \lambda_m + 0.0625 \quad (2.36)$$

З метою визначення R розраховували середні значення діаметра (d_k), радіуса крапель (r_k), величини хвилі руйнівного збурення (λ_m), а також співвідношення в'язкостей компоненту дисперсної фази (ПП) і матриці (СПА) $K = \frac{\eta}{\mu}$.

За знайденими показниками хвильового числа і співвідношення в'язкостей компонентів знаходили величину табульованої функції Ω із графіка залежності $\chi = f(K)$. Програма пропонує користувачу ввести її значення (рис. 2.25).

eta/mu
 xi
 Ввести Омга (з графіка)
 Omega=

Рис. 2.25. Введення значення табульованої функції Ω

Після цього за допомогою програми виконували остаточні розрахунки величини поверхневого натягу на межі поділу фаз (рис. 2.26).

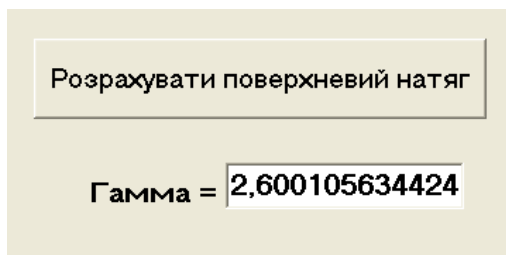


Рис. 2.26. Розрахунок величини поверхневого натягу

Для оцінки стабільності рідких струменів одного полімеру в матриці іншого визначали також приведені значення радіусу крапель (r_k/R) і часу життя ($t_{ж}/R$).

Для прикладу в табл. 2.9 і 2.10 наведені дані щодо впливу нанодобавки оксид титану/кремнезем на закономірності розпаду поліпропіленових мікрофібрил в матриці співполіаміду та на величину міжфазного натягу, розраховані за допомогою розробленої програми.

Таблиця 2.9. Вплив нанодобавки на параметри розпаду ПП мікрофібрил в матриці СПА

Назва добавки	R , мкм	r_k , мкм	λ_m , мкм	r_k/R	$\frac{2\pi R}{\lambda_m}$	$t_{ж}$, с	$t_{ж}/R$, с/мкм
без добавки	2,1	3,1	13,8	1,8	0,69	56	37
оксид титану/кремнезем	1,5	2,7	9,2	1,6	1,42	130	62

Таблиця 2.10. Результати визначення величин міжфазного натягу та коефіцієнта нестабільності за кінетикою розпаду ПП мікрофібрил в матриці СПА

Назва добавки	Ω	q	$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м
без добавки	0,18	0,0618	2,60
оксид титану/кремнезем	0,04	0,0247	1,52

Таким чином, розроблено програмне забезпечення в середовищі Delphi мовою Object Pascal, яке дозволяє обробляти експериментальні результати кінетики розпаду рідких струменів полімеру дисперсної фази в матричному компоненті. Розрахунки в програмі здійснювались з використанням залежностей, одержаних з вимірювання швидкості росту капілярних хвиль у рідких струменях згідно з класичною теорією Томотіки. Створене ПЗ дає можливість визначати основні параметри процесу для бінарних та багатокомпонентних сумішей полімерів, а саме: величину міжфазного натягу, час життя та коефіцієнт нестабільності рідких струменів, а також дозволяє суттєво спростити процес обробки експериментальних результатів, скоротити його термін та підвищити ефективність.

2.3.4. Програмне забезпечення для обробки результатів досліджень мікроструктури екструдатів сумішей полімерів. Як уже відзначалося, за течії розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів має місце формування мікрофібрилярної морфології. При цьому, поряд з мікрофібрилами безперервної довжини, які

є переважаючим типом структури, компонент дисперсної фази може утворювати короткі волокна, частинки і плівки. Для кількісної оцінки структуроутворення була розроблена спеціальна методика [185], яка полягає в безпосередньому визначенні під мікроскопом геометричної форми та розмірів елементів дисперсної фази. Одержані результати обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали: загальну кількість мікрофібрил (n) в екструдаті, середній діаметр (\bar{d}) мікрофібрил і частинок, дисперсію (σ^2) розподілу даного типу структури за розмірами та середнє квадратичне відхилення (σ) [210,211]. Розраховували також їх числову і масову долю в екструдаті та будували криві розподілу за розмірами.

Для проведення експериментальних досліджень формували екструдати сумішей довжиною (5÷10) мм та екстрагували із них матричний полімер. Від одержаного пучка мікрофібрил відрізали штапельок довжиною (0,2÷0,3) мм по всьому перетину пучка, який розміщували на предметному склі і диспергували в імерсійній рідині. Потім під мікроскопом фіксували типи і кількість утворених структур та вимірювали їх розміри. Одержані дані групували за типами структур, а мікрофібрили – за діаметрами. Визначали загальну кількість структур та розраховували числовий чи масовий процент кожної із них. Для мікрофібрил і частинок всі значення випадкових величин, одержані в експерименті, зводили в таблицю, яка є початковим рядом результатів спостережень. Для проведення статистичного аналізу початковий ряд

впорядковували, тобто здійснювали групування даних та знаходили мінімальне і максимальне значення варіантів. Загальний інтервал, в якому лежать всі одержані дані, ділили на класи та розраховували частоту варіантів для даного класу (тобто кількість величин, які мають значення, що визначається діапазоном класу), які зводили в таблицю розподілу або впорядкований ряд розподілу вимірюваної величини. Діапазон інтервалу класу Δ знаходили за рівнянням:

$$\Delta = R_b / (5 \cdot \lg n) \quad \text{або} \quad \Delta = (R_{\max} - R_{\min}) / (1 + 3.2 \cdot \lg n) \quad (2.37)$$

де R_b – різниця між максимальним і мінімальним значеннями величини. При цьому інтервал повинен перевищувати міру похибки, але не може бути меншим за неї. Класи розміщували в порядку зростання і знаходили кількість варіантів (Z_i), яка лежить в межах кожного класу.

Для розрахунку числових характеристик використовували початкові та центральні моменти. Початкові моменти визначали за формулами:

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{\sum \chi_i Z_i}{n}, & m_2 &= \frac{\sum \chi_i^2 Z_i}{n} \\ m_3 &= \frac{\sum \chi_i^3 Z_i}{n}, & m_4 &= \frac{\sum \chi_i^4 Z_i}{n} \end{aligned} \quad (2.38)$$

де χ_i – середина класу, Z_i – частота відповідного класу

Центральні моменти розраховували, виходячи із початкових:

$$\begin{aligned} M_1 &= 0, & M_2 &= m_2 - m_1^2 \\ M_3 &= m_3 - 4m_1 m_2 + 6m_1^2 m_2 - 3m_1^4 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Для спрощення розрахунків замість фактичних значень середин класів $K_{н.ср.}$ використовували величини a (так звані умовні варіанти), які визначали за формулою:

$$a = \frac{(K_{н.ср.} - K_{н.о})}{\Delta} \quad (2.40)$$

де $K_{н.о}$ – середина класу, що займає в ряді центральне положення

Потім розраховували умовні початкові моменти:

$$\begin{aligned} m_1^1 &= \frac{\sum Z_i a}{n}, & m_2^1 &= \frac{\sum Z_i a^2}{n} \\ m_3^1 &= \frac{\sum Z_i a^3}{n}, & m_4^1 &= \frac{\sum Z_i a^4}{n} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Далі визначали середнє арифметичне розподілу.

$$\bar{d} = m_1^1 \Delta + K_{н.о}. \quad (2.42)$$

Через другий умовний центральний момент M_2^1 знаходили дисперсію ряду розподілу:

$$M_2^1 = m_2^1 - (m_1^1)^2 \quad (2.43)$$

Фактично другий центральний момент дорівнює дисперсії розподілу σ^2 :

$$M_2 = M_2^1 \Delta^2 = \sigma^2 \quad (2.44)$$

де: σ – середньоквадратичне відхилення середнього арифметичного або стандартне відхилення, яке має розмірність випадкової величини

За необхідності порівняння розсіювання випадкових величин, що мають різні одиниці вимірювання, застосовували коефіцієнт варіації c :

$$c = \left(\frac{\sigma}{n^{0.5}} \right) \cdot 100\% \quad (2.45)$$

Третій і четвертий початкові моменти використовували для обчислення третього і четвертого центральних моментів, які необхідні для кількісної оцінки асиметричності і стисненості фактичних розподілень, тобто їх наближення до нормального розподілу. З цією метою визначали асиметрію (as) і ексцес (ex):

$$as = \frac{M_3}{\sigma^3} ; \quad ex = \frac{M_4}{\sigma^4}$$

Оскільки асиметрія і ексцес є безрозмірними величинами, їх можна розраховувати безпосередньо через умовні моменти, не переходячи до фактичних:

$$as = \left(\frac{M_3^1}{(M_2^1 \cdot (M_2^1)^{0.5})} \right) ; \quad ex = \frac{M_4^1}{(M_2^1)^{0.5}} - 3 \quad (2.47)$$

$$\text{де:} \quad M_3^1 = m_3^1 - 3m_2^1 m_1^1 + 2(m_1^1)^3 ;$$

$$M_4^1 = m_4^1 - 4m_1^1 m_3^1 + 6m_1^1 m_2^1 - 3m_1^4$$

За умови, що $as < 0,1$, фактичний розподіл вважається практично симетричним; якщо as дорівнює $\sim 0,25$ – розподіл є слабо асиметричним, у випадку, коли $as > 0,5$ – розподіл є асиметричним.

Ексцес є показником відхилення фактичного ряду розподілу від нормального за концентрацією окремих значень навколо центру розподілу. Він свідчить про те, наскільки крива, одержана в експерименті, буде більш плоскою і розтягнутою або, навпаки, стиснутою (випуклою) в центрі, порівняно з кривою нормального розподілу, для якої $ex = 0$. Якщо величина ексцесу більша за нуль, фактична крива є стиснутою навколо центру і загостреною. За умови, що $ex < 0$, крива є сплющеною і

розтягнутою, в порівнянні з кривою нормального розподілу.

Для обробки експериментальних результатів досліджень щодо визначення розмірних характеристик типів структур дисперсної фази (частинок, безперервних і коротких мікрофібрил) та однорідності їх розподілу за діаметрами було розроблено програмне забезпечення (лістинг – див. додаток) в середовищі Delphi мовою Object Pascal [196, 207]. На рис. 2.27 і 2.28 наведені результати статистичної обробки експериментальних даних по вивченню мікроструктури екструдату суміші поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %, виконані за допомогою створеної програми.

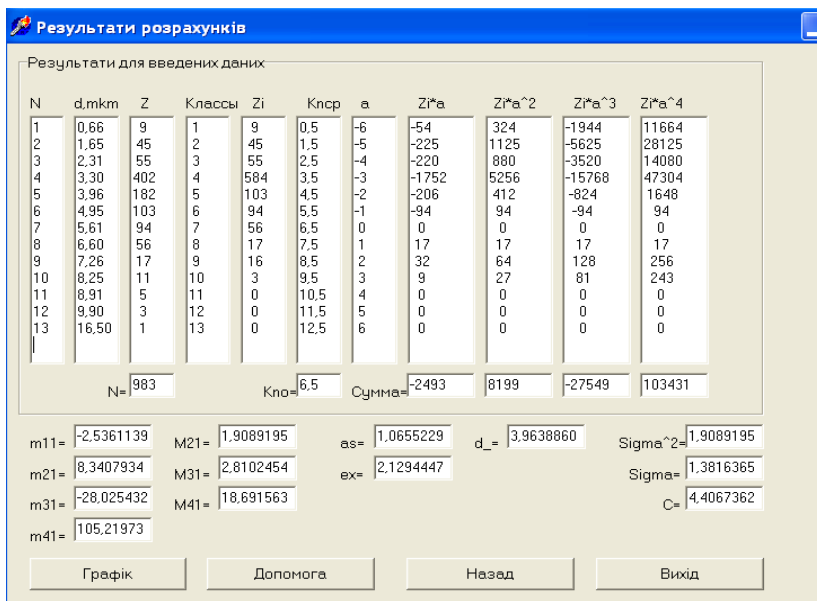


Рис. 2.27. Результати статистичної обробки експериментальних даних

Із рис. 2.28 видно, що крива розподілу ПП мікрофібрил за діаметрами є асиметричною, тобто вона не може бути описана як нормальним, так і логарифмічно нормальним законами розподілу, які часто зустрічаються в інших типах дисперсних систем. Подібні результати були одержані при дослідженні мікроструктури багатьох сумішей полімерів [27].

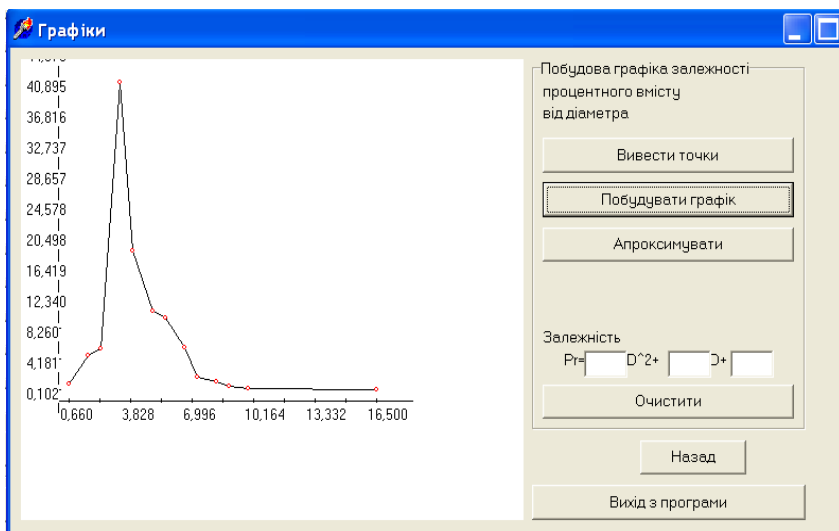


Рис. 2.28. Крива розподілу ПП мікрофібрил за діаметрами

З використанням створеного програмного забезпечення досліджували вплив кремнійорганічних речовин різних марок на процеси структуроутворення за течії розплаву суміші поліпропілен/співполіамід. Було показано, що кремнійорганічні речовини виступають ефективними компатібілізаторами і суттєво змінюють морфологію системи [30]. Детальні кількісні мікроскопічні

дослідження свідчать, що введення в суміш ПП/СПА складу 30/70 мас. % силоксанової рідини марки ПЕС-5 сприяє вдосконаленню мікрофібрилярної структури: середній діаметр мікрофібрил зменшується, зростає однорідність їх розподілу за діаметрами (рис. 2.29).

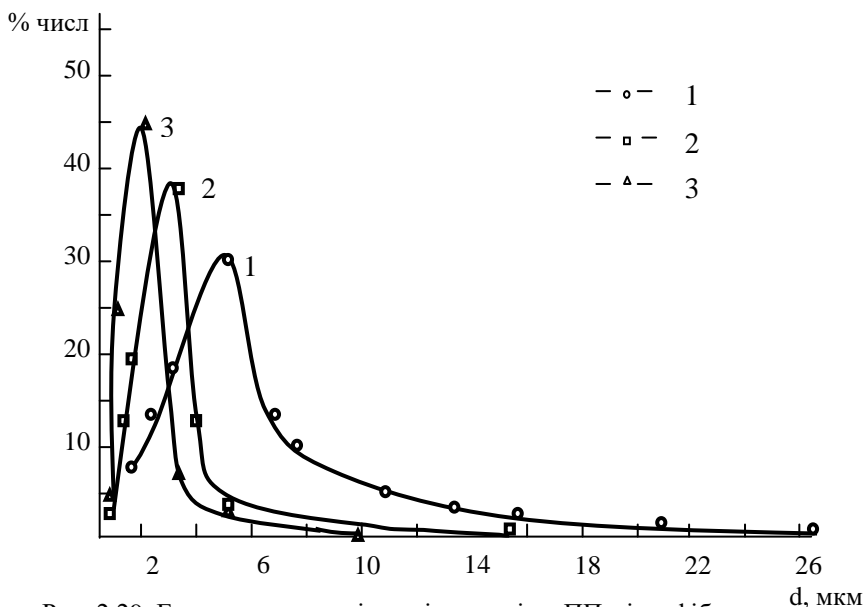


Рис. 2.29. Експериментальні криві розподілу ПП мікрофібрил за діаметрами в екструдатах сумішей, що містять добавку в кількості, мас. %: 0,0 (1); 0,1(2); 0,5(3)

Обробка результатів методами математичної статистики [210] показала, що експериментальні криві розподілу безперервних мікрофібрил за діаметрами для модифікованих, як і вихідної, сумішей не описуються нормальним, а також логарифмічно нормальним законами розподілу, судячи за критеріями узгодження Пірсона і Колмогорова.

Слід зазначити, що за вмісту модифікатора (0,1-1,0) мас. % поліпропіленові мікрофібрили формуються навіть у сумішах ПП/СПА зі співвідношенням компонентів, які відносяться до області зміни фаз (40/60 і 50/50 мас. %). За відсутності модифікуючих добавок для сумішей ПП/СПА вказаних складів мікрофібрилярна структура не утворюється (табл. 2.11).

Таблиця 2.11. Вплив вмісту кремнійорганічної рідини ПЕС-5 на мікроструктуру екструдатів сумішей ПП/СПА складу 50/50 мас. %

Вміст добавки мас.%	Безперервні фібрили			Короткі фібрили		Частинки		Плівки % числ.
	d*, мкм	% числ.	δ^2	d*, мк м	% чи сл.	d*, мк м	% чи сл.	
0	Мікрофібрили не утворюються							
0,1	5,6	80,2	19,3	5,4	5,4	6,3	5,8	8,6
0,3	3,8	89,4	3,2	3,2	4,2	3,7	3,3	3,1
0,5	4,1	72,0	5,0	4,3	12,6	4,5	9,3	6,1
1,0	6,3	73,0	32,0	6,0	14,9	7,1	7,6	4,5

*d – середній діаметр волокон і частинок

При цьому концентрація компатибілізатора впливає на розмірні характеристики мікрофібрил та співвідношення між різними типами структур.

Одночасне використання двох компатибілізаторів є більш ефективним: середній діаметр мікрофібрил зменшується майже у три рази, зростає їх кількість та покращується однорідність [31]. Крива розподілу мікрофібрил за діаметрами в присутності бінарної добавки більш вузька, відсутні грубі волокна (рис. 2.30).

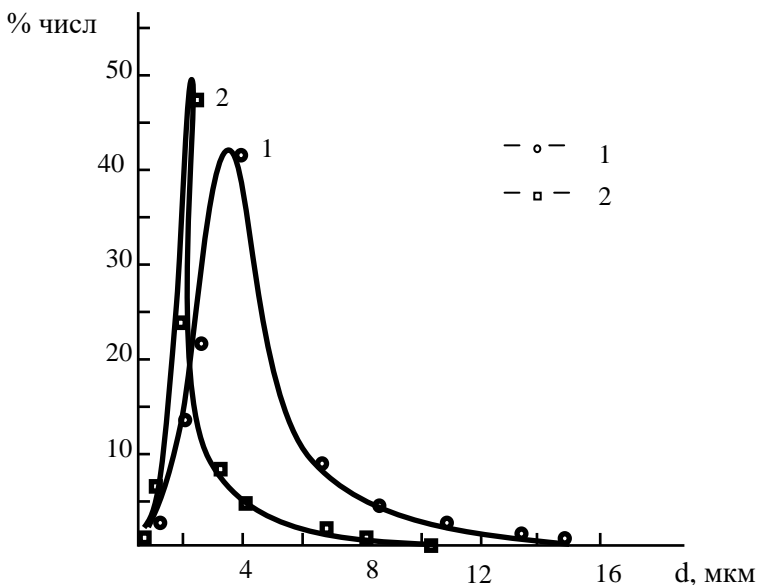


Рис. 2.30. Експериментальні криві розподілу ПП мікрофібрил за діаметрами в екструдатах сумішей з бінарними добавками ПЕС-5/СЕВА в кількості, мас. %: 0/0 (1); 0,5/5,0 (2)

Особливо слід відзначити, що діаметри фібрил, сформованих із модифікованих сумішей складу 50/50 мас. %, є меншими, ніж при використанні бінарних систем ПП/СПА складу 20/80; 30/70 мас. %. Встановлені закономірності щодо впливу кремнійорганічних рідин на процеси структуроутворення в суміші ПП/СПА дозволяють підвищити вміст компоненту дисперсної фази до 50 мас. %, що в свою чергу забезпечить зростання продуктивності виробництва виробів на основі ПП мікрофібрил та спрощення процесів екстракції матричного полімеру та регенерації СПА і розчинника.

Кількісна оцінка розмірних характеристик мікрофібрил та співвідношення між різними типами

структур має практичне значення, оскільки дозволяє вдосконалювати мікрофібрилярну структуру композитів та одержувати на їх основі нові полімерні матеріали з покращеними експлуатаційними характеристиками.

2.4. Математичне моделювання та програмне забезпечення для визначення оптимального складу багатокомпонентних полімерних композицій

2.4.1. Математичне моделювання оптимального складу трикомпонентних систем. Для планування експерименту з метою оптимізації складу суміші використовували симплексно-гратковий метод в псевдокоординатах [191], оскільки він є найбільш придатним для оптимізації сумішевих систем. Симплекс, як відомо, це найпростіша геометрична фігура, утворена множиною $(k+1)$ незалежних точок в k -мірному просторі; вона характеризується мінімальною кількістю вершин. Співвідношення інгредієнтів в досліджуваних системах повинно задовольняти такій умові:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (2.48)$$

де: x_i – відносна концентрація інгредієнтів ($x_i \geq 0$);

q – кількість інгредієнтів ($q \geq 2$).

Факторний простір подається симплексом, а матриця планування отримується записом координат експериментальних точок симплексної ґратки. В разі накладання обмежень на концентрацію окремих

інгредієнтів q -компонентної суміші з'являється необхідність постановки експерименту в обмеженій ділянці факторного простору. Останню вибирають, виходячи із раніше одержаних експериментальних даних. При цьому отримують неподібну симплексу “вирізану” ділянку, в котрій потрібно розташувати експериментальні точки, що будуть основою для побудови робочого плану.

З метою зменшення затрат часу на виконання експериментів і обробку результатів досліджувану ділянку трансформують в нову систему координат (z_1, z_2, \dots, z_q) , що дозволяє застосувати стандартний план [191]. При цьому в z – координатах виконуються такі умови: $0 \leq z_i \leq 1, (i = 1, 2, \dots, q), z_1^{(u)} + z_2^{(u)} + \dots + z_q^{(u)} = 1, (2.49)$

де u – будь-яка точка досліджуваної ділянки

Вершини симплексу приймаються за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Співвідношення між координатними системами (x_1, x_2, \dots, x_q) і (z_1, z_2, \dots, z_q) , що забезпечують умову (2.49), задається матричним рівнянням: $X = AZ$, яке в розгорнутому вигляді записується таким чином:

$$\begin{vmatrix} x_1^{(u)} \\ x_2^{(u)} \\ \vdots \\ x_q^{(u)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(q)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(q)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_q^{(1)} & x_q^{(2)} & \dots & x_q^{(q)} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} z_1^{(u)} \\ z_2^{(u)} \\ \vdots \\ z_q^{(u)} \end{vmatrix} \quad (2.50)$$

В рівнянні (2.50) елементи матриці A – координати вершин симплексу, а $x_i^{(u)}$ і $z_i^{(u)}$ ($i = 1, 2, \dots, q$) – вихідні та нові координати u -тої трансформованої точки.

Властивості системи можуть бути описані різними моделями з урахуванням конкретних вимог до них; перш за все, це адекватність і простота. При плануванні експериментів в складних технологічних процесах найбільше застосування знайшли моделі у вигляді алгебраїчних поліномів.

2.4.1.1. Математична модель та програмне забезпечення для визначення оптимального складу сумішей полімерів з метою вдосконалення мікрофібрилярної структури. Для розробки моделі, котра описує процеси структуроутворення в залежності від співвідношення інгредієнтів в суміші поліпропілен/співполіамід, модифікований компатибілізатором (кремнійорганічна рідина марки ПЕС-5), було вибрано поліном неповного третього порядку:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (2.51)$$

де $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}$ – коефіцієнти поліному, причому $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$;

x_1, x_2, x_3 – відносні концентрації ПП, СПА і ПЕС-5 відповідно.

Цей вибір обумовлений тим, що залежність між вхідними та вихідними параметрами, яка розглядається, адекватно

описується рівняннями 2-го і вищих порядків. При цьому для трикомпонентних систем поліноми другого і неповного третього порядку відрізняються тільки одним членом, але останній точніше описує більш складні нелінійні закономірності.

Для вибраного поліному (2.51) склали план проведення експериментів в досліджуваній області факторного простору з метою оцінки числових значень коефіцієнтів рівняння. План проведення експериментів наведено в табл.2.12, при цьому z – координати, підібрані із стандартного плану для даної моделі [191], а x – координати, розраховані за формулою (2.50).

Таблиця 2.12. Симплексно-гратковий план

№ дослід- ду	План						Вихідна змінна
	у псевдокомпонентах			робочий			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	0,5000	0,4995	0,0005	\bar{y}_1
2	0	1	0	0,5000	0,4950	0,0050	\bar{y}_2
3	0	0	1	0,2000	0,7992	0,0008	\bar{y}_3
4	0,5	0,5	0	0,5000	0,4975	0,0025	\bar{y}_{12}
5	0,5	0	0,5	0,3500	0,6493	0,0007	\bar{y}_{13}
6	0	0,5	0,5	0,3500	0,6475	0,0025	\bar{y}_{23}
7	0,333	0,333	0,333	0,4000	0,5980	0,0020	\bar{y}_{123}

З метою визначення впливу співвідношення компонентів в компатибілізованій суміші на процеси структуроутворення, у відповідності до плану, визначали

такі вихідні параметри: y_1 – середній діаметр ПП мікрофібрил; y_2, y_3 – числова доля фібрил безперервної довжини та коротких відповідно. Одержані експериментальні результати представлені в табл. 2.13.

Таблиця 2.13. Залежність процесів структуроутворення від складу суміші ПП/СПА/ПЕС-5

Вихідна змінна	Номер досліджу						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	5,6	6,4	1,9	4,3	3,3	5,2	4,1
y_2	68,5	68,9	62,5	76,1	87,0	80,5	85,2
y_3	6,3	7,7	16,3	6,2	4,1	4,7	4,4

Дані табл. 2.13 використані для обчислення коефіцієнтів поліному (2.51), які знаходили за методом найменших квадратів в матричній формі:

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y \quad (2.52)$$

де B – вектор коефіцієнтів поліному (2.51);

F – матриця плану експерименту x ;

Y – вектор значень вихідної змінної в точках плану x ;

індекси “ T ” і “ -1 ” відповідно операції транспонування і обернення матриці

Розрахунки виконані за допомогою спеціально розробленої програми в середовищі Delphi мовою Object Pascal [197, 207, 208]. В результаті одержали систему рівнянь (2.53), яка є математичною моделлю в z – координатах, що описує досліджуваний процес.

$$\begin{cases} y_1 = 5,59 z_1 + 6,4 z_2 + 1,89 z_3 - 6,79 z_1 z_2 - 1,85 z_1 z_3 + 4,19 z_2 z_3 - 1,11 z_1 z_2 z_3 \\ y_2 = 68,49 z_1 + 68,89 z_2 + 62,5 z_3 + 29,6 z_1 z_2 + 85,99 z_1 z_3 + 59,20 z_2 z_3 - 20,31 z_1 z_2 z_3 \\ y_3 = 6,29 z_1 + 7,69 z_2 + 16,3 z_3 - 3,19 z_1 z_2 - 28,79 z_1 z_3 - 29,19 z_2 z_3 + 29,69 z_1 z_2 z_3 \end{cases} \quad (2.53)$$

Одержані регресійні рівняння перевіряли на адекватність, тобто здатність моделі передбачити результати досліджень в деякій області з необхідною точністю. Для цього були поставлені додаткові експерименти в контрольних точках та розраховані значення критерію Стьюдента для кожної вихідної змінної (табл. 2.14).

Про адекватність створеної моделі судили за співвідношенням

$$t_p < t_T \{p; f\},$$

де t_p , t_T – розраховане і табличне значення критерію Стьюдента;

p – довірна ймовірність того, що для контрольної точки модель (2.53) буде адекватною (на практиці в інженерних розрахунках p приймають рівним 0,95, при цьому $t_T = 2,306$);

$f = m \cdot (r - 1)$ – число ступенів вільності;

m – кількість контрольних точок;

r – кількість паралельних дослідів.

Критерій Стьюдента визначали за формулою:

$$t_p = \frac{|y_i - \hat{y}_i| \sqrt{r}}{s_o \sqrt{1 + \xi}} \quad (2.54)$$

Таблиця 2.14. Вихідні дані для перевірки адекватності моделі

№ дослід	z						Вихідні змінні			Критерій Стьюдента			ξ
	x – координати			z - координати			y ₁	y ₂	y ₃	t _{p1}	t _{p2}	t _{p3}	
	x ₁	x ₂	x ₃	z ₁	z ₂	z ₃							
1	0,3000	0,6991	0,0009	0,334	0,000	0,666	3,0	90,0	6,5	1,310	1,649	0,195	0,850
2	0,3000	0,6985	0,0015	0,116	0,225	0,659	3,5	85,3	7,1	0,728	1,433	0,011	0,462
3	0,4000	0,5988	0,0012	0,559	0,113	0,328	3,7	87,1	3,8	0,816	0,316	0,053	0,579
4	0,4000	0,5980	0,0020	0,342	0,337	0,321	4,2	82,9	4,4	0,417	0,580	0,033	1,000

де Y_i, \hat{Y}_i – відповідно експериментальне і розраховане за допомогою моделі значення вихідної змінної в i -тій контрольній точці;

s_0^2 – дисперсія досліджу;

ξ – похибка передбачення вихідної змінної в залежності від координат контрольної точки на симплексі; за умови правильного їх вибору $\xi \leq 1$.

Розраховані величини ξ , наведені в табл. 2.14, вказують на те, що контрольні точки вибрані оптимально. Значення критерію Стьюдента, визначені на основі експериментальних та розрахованих даних, складають від 0,033 до 1,659 для всіх досліджених вихідних параметрів, що свідчить про адекватність розробленої моделі.

Створену модель (2.53) використали для багатокритеріального пошуку оптимального складу суміші за допомогою узагальненого критерію бажаності D (критерій Харингтона) [212], можливі значення котрого знаходяться в межах інтервалу $[0...1]$ (0 – відповідає абсолютно непридатному значенню даного відгуку; 1 – найкращому значенню відгуку). Для визначення величини D модель (2.53) перетворювали в безрозмірні моделі шкали бажаності (d_i) для кожного вихідного параметру і визначали їх за допомогою експоненціальної функції:

$$d = \exp[-\exp(-y')] \quad (2.55)$$

де: y' – безрозмірне значення вихідної змінної

Часткові функції бажаності (для кожної вихідної функції окремо) розраховували за формулою (2.55),

попередньо задавши y' гірше та y' краще. Із всіх вихідних змінних, перетворених в безрозмірні значення шкали бажаності d , складається узагальнений показник бажаності D . Його математичне відбиття має вигляд:

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 \dots d_k} \quad (2.56)$$

де k – число критеріїв оптимізації

Використавши в ролі узагальнюючої функції критерій Харингтона, методом сканування з кроком 0,01 розраховали оптимальний склад досліджуваної суміші, потім згідно з матричним рівнянням (2.50) вміст вихідних компонентів перевели в x – систему. Визначена їх концентрація складає, мас. %: поліпропілену – 35,0; співполіаміду – 64,9; поліетилсилоксану – 0,1. При цьому, за умови, що критерій бажаності D дорівнює 0,7919, вихідні змінні мають такі значення: середній діаметр мікрофібрил – 3,3 мкм; доля безперервних та коротких фібрил – 91,7 і 4,1 % відповідно.

Таким чином, використавши симплексно-гратковий метод в псевдокоординатах, було створено математичну модель, яка адекватно описує вплив співвідношення інгредієнтів у трикомпонентній композиції на процеси структуроутворення при переробці розплавів сумішей полімерів. Отримані рівняння використані з метою оптимізації складу суміші для формування більш досконалої мікрофібрилярної структури (середній діаметр безперервних мікрофібрил – мінімальний, а їх доля – максимальна). Розраховане за допомогою створеної моделі

оптимальне співвідношення іногредієнтів трикомпонентної композиції ПП/СПА/ПЕС-5 складає 35,0/64,9/0,1.

2.4.1.2. Математична модель та програмне забезпечення для оптимізації складу суміші з метою мінімізації вмісту срібла в біфункціональній добавці. Необхідність створення біологічно-активних ниток та виробів медичного призначення для захисту працівників медичних та біологічних установ від штамів хвороботворних бактерій і вірусів обумовила розробку способів одержання волокон і ниток, що проявляють антимікробну дію. Перспективним методом надання ниткам бактерицидних властивостей є введення в розплав полімеру наночастинок металів або комбінованих нанодобавок. В розділі 1.1 було показано, що використання біфункціональних речовин, в яких наночастинки (НЧ) біометалів нанесені на поверхню мікрочастинок інертних сорбентів, дає можливість створювати принципово нові матеріали, які поєднують антимікробну та сорбційну дію. Так, нанокompозит Ag/SiO₂, в порівнянні з його вихідними компонентами (срібло і кремнезем), є майже у 10 разів більш ефективним, проявляє високий пролонгований антибактеріальний ефект та безпечніший для здоров'я людей і навколишнього середовища [63].

В сучасній медицині великого значення набули біологічно-активні матеріали на основі поліпропілену, оскільки вони хімічно інертні, стійкі до мікроорганізмів та мають достатні міцність і еластичність. Відомо, що іони

металів, поряд з високими антимікробними властивостями, проявляють токсичну дію на живі організми. При переході металів в наностан токсичність їх різко падає [23]. Нанодобавки також суттєво впливають на механічні властивості ниток.

Для одержання хірургічних ниток, які поєднують високі механічні і антимікробні властивості, були проведені дослідження з використанням методу планування експерименту та оптимізації складу композиції поліпропілен/бінарна нанодобавка (Ag/SiO₂).

Основними параметрами, які визначають надійність хірургічного шва, є міцність та еластичність ниток. При плануванні експерименту вихідними параметрами були вибрані: y_1 – міцність монониток при розриві; y_2 – початковий модуль ниток; y_3 – діаметр затримки росту мікроорганізмів культури *St.aureus.*, а вхідними змінними були: x_1 , x_2 , x_3 – відносні концентрації ПП, Ag та SiO₂ відповідно.

Планування експерименту було проведено симплексно-гратковим методом в псевдокоординатах [191]. Оскільки на вміст срібла і кремнезему у нитках накладаються певні обмеження, постановку дослідів проводили в обмеженій ділянці факторного простору. При цьому отримали неподібну симплексу “вирізану” ділянку, в якій розташували експериментальні точки, що є основою для побудови робочого плану. Записавши координати експериментальних точок симплексної гратки, отримали матрицю планування. З метою використання стандартного

плану досліджувану ділянку трансформували у нову систему координат $(z_1, z_1 z_1 \dots z_q)$ [191]. Вершини симплексу приймали за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Для переходу від системи координат (x_1, x_2, \dots, x_q) до $(z_1, z_2 \dots z_q)$ використали матричне рівняння (2.50).

Як відомо, при плануванні експерименту одним з важливих питань є знаходження математичної функції, що описує досліджуваний об'єкт. Функція відгуку зв'язує вихідні параметри з факторами, які змінюються при проведенні дослідів: $y = \varphi(x_1, x_2, x_3)$. Властивості системи можуть бути описані різними моделями, вибір яких здійснюють з урахуванням конкретних вимог до них, перш за все, це адекватність та простота. Поверхні відгуку для багатфакторних систем мають складний характер. Для їх опису необхідні поліноми високих ступенів i , як результат, велика кількість дослідів, оскільки поліном ступеню n від q змінних має C_{q+n}^n коефіцієнтів. Для розробки моделі, що встановлює взаємозв'язок між вмістом компонентів та властивостями модифікованих ПП монониток, використали поліном неповного третього порядку (рівняння 2.51).

З метою оцінки числових значень коефіцієнтів рівняння (2.51) склали план проведення експериментів у досліджуваній області факторного простору (табл. 2.15), при цьому z -координати підібрали із стандартного плану для даної моделі [191], а x -координати розраховували за формулою (2.50).

Таблиця 2.15. Симплексно - гратковий план

№ до- сліду	План						Вихід- на змінна
	у псевдоком- понентах			робочий			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	0.9851	0.0050	0.0099	\bar{y}_1
2	0	1	0	0.9880	0.0021	0.0099	\bar{y}_2
3	0	0	1	0.9920	0.0040	0.0040	\bar{y}_3
4	0,5	0,5	0	0.9866	0.0036	0.0099	\bar{y}_{12}
5	0,5	0	0,5	0.9900	0.0030	0.0070	\bar{y}_{13}
6	0	0,5	0,5	0.9886	0.0045	0.0070	\bar{y}_{23}
7	0,333	0,333	0,333	0.9785	0.0037	0.0079	\bar{y}_{123}

Для визначення впливу концентрації біфункціональної добавки (Ag/SiO_2) у розплаві поліпропілену на механічні та бактерицидні властивості монониток у відповідності до плану було проведено експерименти і визначено вхідні та вихідні параметри (табл. 2.16).

Таблиця 2.16. Вплив концентрації Ag/SiO_2 на властивості ПП монониток

Вихід- на змінна	Номер досліджу						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	480	540	590	510	530	570	540
y_2	6200	7800	7900	6500	6900	8000	7700
y_3	14.1	8,5	13.8	13.5	9,5	13.3	11.4

На основі даних табл. 2.15 обчислено коефіцієнти поліному (2.51) за методом найменших квадратів у матричній формі. Розрахунки виконані за допомогою спеціально створеної програми в середовищі Delphi мовою Object Pascal [196,207]. В результаті одержана система рівнянь (2.57), яка є математичною моделлю, що описує досліджуваний процес у z -координатах [213,214].

$$\begin{cases} y_1 = 479,9 z_1 + 539,9 z_2 + 590 z_3 + 0 z_1 z_2 - 19,9 z_1 z_3 + 20,0 z_2 z_3 + 104,8 z_1 z_2 z_3 \\ y_2 = 6200 z_1 + 7800 z_2 + 7900 z_3 - 2000 z_1 z_2 - 600 z_1 z_3 + 600 z_2 z_3 + 17036 z_1 z_2 z_3 \\ y_3 = 14,1 z_1 + 8,5 z_2 + 13,8 z_3 + 8,8 z_1 z_2 - 17,8 z_1 z_3 + 8,6 z_2 z_3 - 18,33 z_1 z_2 z_3 \end{cases} \quad (2.57)$$

Після визначення коефіцієнтів рівняння регресії проведено статистичний аналіз одержаних результатів, тобто перевірку рівняння на адекватність. Для цього ставили додаткові експерименти у так званих контрольних точках, розраховували значення критерію Стюдента для всіх вихідних змінних та порівнювали його з табличними даними. Одержані величини вказаного критерію свідчать про адекватність розробленої моделі.

Оптимізацію складу композиції для формування ниток проводили з використанням узагальненої функції бажаності (D), запропонованої Харрінгтоном як узагальнений критерій оптимізації [212]. Розрахунки величини D здійснювали за рівняннями 2.55 і 2.56.

Використавши критерій Харрінгтона, оптимальний склад досліджуваної суміші визначали методом сканування з кроком 0,01 у z -координатах. Потім згідно з матричним рівнянням (2.50) вміст вихідних компонентів перевели в x -систему. За умови, що критерій бажаності D

дорівнює 0,8256, розраховане за допомогою моделі оптимальне співвідношення компонентів суміші для формування монониток складає, мас. %: ПП – 99,16; Ag – 0,38; SiO₂ – 0,46. При цьому прогнозовані показники модифікованих ниток мають бути такими: відносна міцність при розриві – 587 МПа, початковий модуль – 7944 МПа, діаметр зони затримки росту мікроорганізмів *St.aureus* – 14,0 мм.

Із композиції оптимального складу напрацювали лабораторні зразки монониток та дослідили їх властивості. Встановлено, що характеристики виготовлених ниток близькі до теоретично визначених. Поліпропіленові мононитки за незначного вмісту срібла проявляють високі антимікробні властивості, а завдяки підвищеним міцності та еластичності добре фіксують хірургічний вузол та мають маніпуляційні характеристики на рівні кращих зразків [116, 213].

Модифіковані біфункціональною нанодобавкою срібло/кремнезем ПП нитки є монолітними, мають гладеньку поверхню, рівномірні за діаметрами по довжині, зберігають високу гідрофобність, притаманну вихідному поліпропілену. Вони біологічно сумісні з живими тканинами і можуть використовуватися як хірургічний шовний матеріал та сировина для імплантів.

Таким чином, використання методу математичного моделювання дозволило оптимізувати склад суміші ПП/біфункціональна нанодобавка та сформувані поліпропіленові мононитки з покращеними механічними показниками, а також високою антимікробною дією за мінімального вмісту срібла.

2.4.2. Математична модель та програмне забезпечення для визначення оптимального складу чотирикомпонентних систем. Розвиток сучасних галузей виробництва потребує розробки полімерних матеріалів з унікальними наперед заданими властивостями. Дана проблема вирішується, зокрема, модифікацією існуючих полімерів шляхом їх змішування, а також додаванням спеціальних речовин – компатибілізаторів, пластифікаторів, нанонаповнювачів, що дає можливість поєднувати характеристики кожного із інгредієнтів та отримувати нові перспективні матеріали з властивостями, не притаманними вихідним компонентам. При цьому характеристики полімерних композитів значною мірою визначаються типом структури, яку утворює компонент дисперсної фази в матриці (фібрили, переплетені морфології, частинки, агрегати, плівкові структури тощо). Введення модифікаторів в суміші полімерів дозволяє регулювати морфологію систем і, таким чином, надавати виробам на їх основі прогнозовані експлуатаційні властивості. Особливо привабливим є використання комбінації модифікуючих речовин: двох і більше нанонаповнювачів чи компатибілізаторів або їх поєднання, тобто кількість інгредієнтів в композиції збільшується до чотирьох. Для встановлення взаємозв'язку між складом суміші та його впливом на мікро- і макрореологічні показники системи має бути виконана значна кількість багатофакторних експериментів (навіть без урахування паралельних дослідів). Вивчення полімерних композицій пов'язані зі значними затратами матеріалів і часу на

проведення експериментальних досліджень, оскільки вплив кожного фактора оцінюється окремо. Через це часто доводиться скорочувати кількість експериментів шляхом зменшення обсягу досліджуваного факторного простору або числа рівнів варіювання параметрів. В обох випадках знижується ступінь надійності висновків, які ухвалюються за результатами експериментів.

Виходячи з цього, виникає нагальна необхідність використання математичних методів планування експериментів та створення програмного забезпечення для обробки і аналізу результатів досліджень.

2.4.2.1. Побудова плану експерименту для дослідження чотирикомпонентних композицій. Для планування експериментальних досліджень багатокомпонентних композицій успішно використовується симплексно-гратковий метод [191]. При цьому співвідношення інгредієнтів у досліджуваних сумішах повинно задовольняти умову (2.48), яка визначає область допустимих змінних та має назву симплекс. Як уже відзначалося, для трикомпонентної композиції симплекс – це рівносторонній трикутник, кожна вершина якого є самостійним компонентом суміші; точки, що містяться на ребрах трикутника, відповідають бінарним системам пар інгредієнтів, точки в середині симплексу – складу суміші з усіх трьох компонентів. Для чотирикомпонентної системи область допустимих змінних має вигляд тетраедра. Його грані відповідають симплексам трикомпонентних сумішей трійок складових, а точки у середині – це суміш з чотирьох

інгредієнтів. У симплексно-граткових планах для побудови моделей ступеню n експериментальні точки розташовують у симплексі симетрично, використовуючи для кожного компоненту $x_i (i = \overline{1, q})$ $q+1$ рівновіддалених рівнів, що перебувають у межах від 0 до 1: $x_i = 0; 1/n; 2/n; \dots; n/n = 1$. Усі можливі комбінації цих рівнів є планами або симплексними решітками. Такі плани вважаються повністю насиченими, тобто кількість експериментів у них дорівнює кількості невідомих коефіцієнтів відповідної моделі. У симплексно-граткових планах експериментальні точки розміщені, зазвичай, на периферії симплексу. Створена за таким планом модель добре описує результати експериментів на межі симплексу, але може бути досить неточною у центральних областях. Тому бажано проводити більше дослідів у середині симплексу, особливо для сумішей, що містять усі q компонентів. Таку можливість надають симплекс-центроїдні плани [212]. Вони містять точки з координатами: $(1; 0; \dots; 0); (1/2; 1/2; 0; \dots; 0); \dots; (1/q; 1/q; \dots; 1/q)$, а також усі точки, які можна отримати перестановкою цих координат. Таким чином, експериментальні точки розміщуються у вершинах симплексу, серединах сторін, центрах граней різної розмірності, а одна точка – в центрі симплексу. При цьому з 2^{q-1} експериментальних даних q точок мають один не рівний нулю компонент; C_q^2 ; C_q^3 ; C_q^4 – два, три та чотири ненульових відповідно, а одна точка містить усі

компоненти. Симплекс-центроїдний план для чотирикомпонентної системи наведено на рис. 2.31.

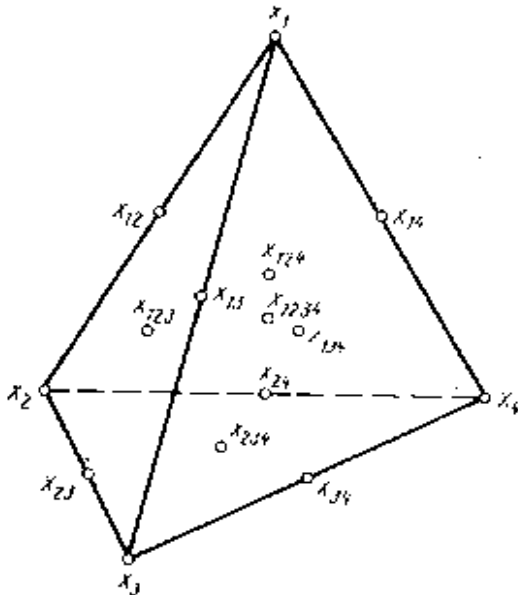


Рис. 2.31. Симплекс-центроїдний план для чотирикомпонентної системи

Для побудови плану експериментів при дослідженні чотирикомпонентних систем взяли умовну суміш двох полімерів (A , B) та двох модифікуючих добавок (c , d), відносні концентрації яких x_1 , x_2 , x_3 , x_4 відповідно [215]. На вміст окремих інгредієнтів системи, як правило, накладаються двосторонні обмеження:

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1, i = \overline{1, q} \quad (2.58)$$

де a_i , b_i – верхні і нижні границі обмежень кожного з компонентів, які не повинні дорівнювати одна одній.

За умови, що $a_i = b$, розмір симплексу зменшується на одиницю. На концентрації інгредієнтів досліджуваної композиції накладено такі обмеження: $0,2 \leq x_1 \leq 0,35$; $0,65 \leq x_2 \leq 0,80$; $0,001 \leq x_3 \leq 0,01$; $0,01 \leq x_4 \leq 0,04$. При цьому повинна виконуватись умова (2.48).

Основними завданнями при розробці плану експерименту є визначення координат точок-кандидатів, а саме: вершин багатокутника, середин ребер, центрів граней, загального центроїда та формування з точок-кандидатів плану експерименту, який відповідатиме деякому критерію оптимальності. З метою визначення координат точок-кандидатів використали метод Макліна–Андерсона [212], згідно з яким виписали усі можливі комбінації нижніх і верхніх рівнів a_i та b_i для кожного з компонентів, пропускаючи вміст одного з них (табл.2.17). Так, для чотирикомпонентної суміші одним із варіантів може бути $a_1; b_2; -; b_4$. Загальна кількість комбінацій для q -компонентної системи складає $q \cdot 2^{q-1}$, а при $q=4$ ця кількість становить 32. В подальшому серед отриманих комбінацій вибрали ті, для яких сума концентрацій менша за одиницю, і додали компонент, що було пропущено. Це робили лише тоді, коли не порушувалась умова (2.48), в протилежних випадках у табл. 2.17 залишалися порожні місця. Варіанти з доданими компонентами, що задовольняють умовам (2.48) і (2.58), являють собою вершини шуканого багатогранника.

Таблиця 2.17. Координати точок-кандидатів до плану експерименту та відстані між ними

Но- мер точ- ки	Вер- шини, ребра, грані	Вміст компонентів, частки одиниці				Відстані		
		x_1	x_2	x_3	x_4	від центру d_{i-27}	від точки 1 d_{i-1}	від точки 5 d_{i-5}
1	1	0.2	0.789	0.001	0.01	0.9684	0	1.3105
2	2	0.2	0.78	0.01	0.01	0.937	1.0018	1.6155
3	3	0.2	0.759	0.001	0.04	0.8755	1.0198	1.5449
4	4	0.2	0.75	0.01	0.04	0.8548	1.4379	1.8174
5	5	0.339	0.65	0.001	0.01	0.9684	1.3105	0
6	6	0.33	0.65	0.01	0.01	0.937	1.6155	1.0018
7	7	0.309	0.65	0.001	0.04	0.8756	1.5449	1.0198
8	8	0.3	0.65	0.01	0.04	0.8548	1.8174	1.4379
9	1-2	0.2	0.7845	0.0055	0.01	0.8106	0.5009	1.383
10	1-3	0.2	0.774	0.001	0.025	0.7695	0.5099	1.3387
11	1-5	0.2695	0.7195	0.001	0.01	0.7131	0.6553	0.6553
12	2-4	0.2	0.765	0.01	0.025	0.7378	1.1294	1.6421
13	2-6	0.265	0.715	0.01	0.01	0.7088	1.1963	1.1963
14	3-4	0.2	0.7545	0.0055	0.04	0.7055	1.1415	1.6106
15	3-7	0.2545	0.7045	0.001	0.04	0.7088	1.2039	1.2039
16	4-8	0.25	0.7	0.01	0.04	0.7131	1.5694	1.5694
17	5-6	0.3345	0.65	0.0055	0.01	0.8106	1.383	0.5009
18	5-7	0.324	0.65	0.001	0.025	0.7695	1.3387	0.5099
19	6-8	0.315	0.65	0.01	0.025	0.7378	1.6421	1.1294
20	7-8	0.3045	0.65	0.0055	0.04	0.7055	1.6106	1.1414
21	1-2-3-4	0.2	0.7695	0.0055	0.025	0.5634	0.719	1.4119
22	5-6-7-8	0.3195	0.65	0.0055	0.025	0.5634	1.4119	0.719
23	1-3-5-7	0.262	0.712	0.001	0.025	0.5005	0.6777	0.8272
24	2-4-6-8	0.2575	0.7075	0.01	0.025	0.5005	1.3008	1.3008
25	1-2-5-6	0.26725	0.71725	0.0055	0.01	0.505	0.8245	0.8245
26	3-4-7-8	0.25225	0.70225	0.0055	0.04	0.505	1.3061	1.3061
27	1-2-3-4-5- 6-7-8	0.25975	0.70975	0.0055	0.025	0	0.9684	0.9684

У досліджуваному прикладі обмеження на вміст компонентів утворюють у симплексі восьмикутний багатогранник, координати кожної вершини якого пронумеровані у табл. 2.17.

В отриманому багатограннику одержали грані першого і другого порядків. Грані першого порядку – це ребра, які мають дві однакові координати, а грані другого порядку – одну співпадаючу координату. При цьому були виключені вершини, які повторюються. Розмірність отриманого багатогранника завжди становить $q-1$.

Наступним кроком було виділення r -мірних граней, або гіперграней багатогранника, що знаходяться у межах $1 \leq r \leq q-2$. За умови, що $r=1$, маємо ребро, при $r=2$ – грань, при $r=3$ – гіпергрань. Грань з розмірністю r утворюється групою вершин, які мають однакові координати у кількості $q-r-1$. У чотирикомпонентній системі ($q=4$) утворюється тримірний ($4-1=3$) багатогранник. Його ребра мають вершини з двома однаковими координатами ($4-1-1=2$), а грані – вершини з однією однаковою координатою ($4-2-1=1$). При цьому була обрана максимальна кількість вершин, що мають $q-r-1$ однакових координат, тому що саме вони утворюють r -мірну грань. Верхню межу загальної кількості r -мірних граней розраховували за формулою:

$$\sum_{q-r-1=1}^{q-2} C_q^{q-r-1} \cdot 2^{q-r-1} \quad (2.59)$$

У кожній з виділених граней визначали координати центрів (центроїдів), як середнє значення координат

вершин, що утворюють відповідну грань. Отримані точки-кандидати вносили в табл. 2.17. Далі обчислювали координати загального центру (центроїда) багатогранника, як середнє значення координат усіх вершин. В результаті отримано 27 точок-кандидатів до плану експерименту (табл. 2.17).

Для розробки моделі, що встановлює взаємозв'язок між вмістом інгредієнтів та властивостями чотирикомпонентної системи, обрали неповну кубічну модель, яка має такий вигляд:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.60)$$

Для визначення числових значень коефіцієнтів даного рівняння необхідно мати 14 точок плану. З метою вибору точок-кандидатів використали спосіб складення плану, що містить задану кількість експериментів. Він полягає в тому, що вказані точки повинні бути максимально віддалені одна від одної у факторному просторі, виділеному на симплексі обмеженнями. Для цього розраховували відстань між усіма точками-кандидатами та центром багатогранника (d_{ij}) за формулою:

$$d_{mn} = \left[\sum_{1 \leq i \leq q} \left(\frac{x_{mi} - x_{ni}}{b_i - a_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

де m і n – одна і друга точки, i – номер компоненту

Дві точки, що знаходяться на найбільшій відстані від центру, включили до плану. Між кожною з отриманих точок та точками, що лишились, розраховували відстані

$(d_{i-1}; d_{i-5})$ за формулою (2.61) та занесли їх до табл. 2.17.

Потім вибрали нормовану відстань (d'_{mn}) , величина якої впливає на кількість точок у плані. Її слід вибирати меншою, коли потрібна більша кількість точок, і більшою, якщо достатньо незначної їх кількості. Нормовану відстань вибрали, керуючись умовою:

$$d'_u{}^{cp} \leq d'_{mn} \leq (2d'_u{}^{cp})^{\frac{1}{2}}, \quad .62)$$

де: $d'_u{}^{cp}$ – середня відстань точки від центру

У нашому випадку $d'_u{}^{cp}=0,7424$, а нормована відстань $d'_{mn}=1,0019$. Точки, для яких відстані до двох вже обраних точок плану є меншими за нормовану, включили до плану, а решту відсіяли. Якщо точок у плані не вистачає для побудови моделі, необхідно зменшити обрану норму, а коли точок забагато, то можна або збільшити нормовану відстань, або повторити усі вказані дії для точок-кандидатів, не враховуючи ті із них, що вже містяться в плані. Для нашого прикладу разом з двома точками, що вже були обрані до плану експерименту, одержали 15 точок, а потрібно лише 14, тому із цих точок відкинули ту, що має найменшу відстань до загального центру багатогранника.

Таким чином, за алгоритмом Макліна–Андерсона розроблено план експерименту для дослідження чотирикомпонентної системи, який містить 14 необхідних точок (табл. 2.18).

Таблиця 2.18. План експерименту

Номер точки-кандидата	Вміст компонентів, частки одиниці			
	x_1	x_2	x_3	x_4
1	0.2	0.789	0.001	0.01
3	0.2	0.759	0.001	0.04
4	0.2	0.75	0.01	0.04
5	0.339	0.65	0.001	0.01
7	0.309	0.65	0.001	0.04
8	0.3	0.65	0.01	0.04
12	0.2	0.765	0.01	0.025
13	0.265	0.715	0.01	0.01
14	0.2	0.7545	0.0055	0.04
15	0.2545	0.7045	0.001	0.04
16	0.25	0.7	0.01	0.04
19	0.315	0.65	0.01	0.025
20	0.3045	0.65	0.0055	0.04
26	0.25225	0.70225	0.0055	0.04

Створений план у подальшому був використаний як тестовий для відлагодження програми, яка була написана у середовищі програмування Delphi [196, 197, 207]. У ній розроблено декілька процедур, найважливіші з яких описані нижче:

```
procedure convert (a, b: vector1; var x1, x2, x3, x4: vector);
```

На вході даної процедури подаються обмеження на вміст кожного з компонентів суміші. Вони задаються користувачем на формі, а програма зчитує дані, записані у

компоненті Edit. Змінна a приймає значення нижніх рівнів, а змінна b – верхніх рівнів вмісту для кожного інгредієнту суміші. На виході з процедури отримали чотири одномірні масиви $x1, x2, x3, x4$, елементами яких є значення координат вершин багатогранника.

```
procedure grani (x1, x2, x3, x4: vector; var ox1, ox2, ox3, ox4: vector);
```

На вході процедури маємо координати вершин багатогранника, що є одномірними масивами $x1, x2, x3, x4$, елементи яких відповідають вмісту компонентів суміші. У ході процедури порівнюються точки, і ті з них, що мають одну однакову координату, утворюють грань. На виході маємо чотири одномірні масиви $ox1, ox2, ox3, ox4$, що являють собою координати центрів виділених граней.

```
procedure rebra(x1, x2, x3, x4: vector; var dx1, dx2, dx3, dx4: vector);
```

На вхід процедури подаються координати вершин багатогранника $x1, x2, x3, x4$. Під час виконання процедури всі точки порівнюються між собою. Відбувається пошук точок, що мають дві однакові координати. Ці точки утворюють ребра багатогранника. На виході процедури маємо одномірні масиви $dx1, dx2, dx3, dx4$, елементи яких відповідають координатам центрів ребер.

```
procedure centr(x1, x2, x3, x4: vector; var cx1, cx2, cx3, cx4: real);
```

На вхід даної процедури надходять значення координат точок-кандидатів до плану. На виході отримуємо координати загального центру багатогранника $cx1, cx2, cx3, cx4$.

```
procedure      vids_centр      (x1,x2,x3,x4:vector;  
cx1,cx2,cx3,cx4:Real; a,b:vector1; var dc:vector);
```

Вхідними параметрами даної процедури є координати точок-кандидатів у план $x1, x2, x3, x4$ та координати іншої точки $cx1, cx2, cx3, cx4$, до якої необхідно знайти відстань (зокрема, це може бути точка – загальний центр фігури). Крім того, до процедури передаються значення обмежень на вміст компонентів суміші (масиви a, b). Результатом роботи процедури є одновірний масив dc , що містить відстані від кожної точки до центру (або іншої точки).

```
procedure      max_d      (x1,x2,x3,x4,dc:vector; var  
max:integer);
```

Вхідними параметрами процедури є одновірні масиви $x1, x2, x3, x4$, що відповідають координатам багатогранника, та одновірний масив dc , елементи якого – це відстані від точок багатогранника до його центру. В результаті роботи процедури одержували номер елементу масива, що має максимальне значення цієї відстані.

```
procedure      vibir_tochok      (tx1,tx2,tx3,tx4,dc:vector;  
dn:Real; var px1,px2,px3,px4:vector);
```

На вхід процедури як параметри подаються координати точок багатогранника $tx1, tx2, tx3, tx4$, вектор відстаней від яких до центру dc та нормована відстань dn , вибираються з умови (2.62). У процедурі визначають дві точки, що знаходяться на найбільшій відстані від центру та від цих точок до решти точок-кандидатів. Точки-кандидати розташовуються у порядку зменшення відстані від них до центру багатогранника. Першими у масивах знаходяться

точки, які розташовані на максимальній відстані від центру фігури. Потім відкидають точки, що мають відстань до двох обраних, меншу за нормовану. На виході процедури отримують чотири одномірні масиви px , $px2$, $px3$, $px4$, що містять координати точок, які ввійшли до плану.

Результатом роботи процедури є масив значень, що необхідні для побудови плану експерименту при дослідженні чотирикомпонентних систем.

На рисунку 2.32 наведено форму описаної програми для введення початкових даних.

Обмеження

Введіть обмеження

<input type="text" value="0,2"/>	<= Волокноутворюючий полімер (x1) <=	<input type="text" value="0,35"/>
<input type="text" value="0,65"/>	<= Матричний полімер (x2) <=	<input type="text" value="0,8"/>
<input type="text" value="0,001"/>	<= Додаток (x3) <=	<input type="text" value="0,01"/>
<input type="text" value="0,01"/>	<= Компатибілізатор (x4) <=	<input type="text" value="0,04"/>

Ввести дані

Показати отримані точки плану

Введення значень у і побудова моделі

ВИЙТИ

Рис. 2.32. Програмне введення початкових даних – обмежень на вміст компонентів суміші

На рисунку 2.33 представлено результати роботи програми – план експерименту для чотирикомпонентної полімерної суміші.

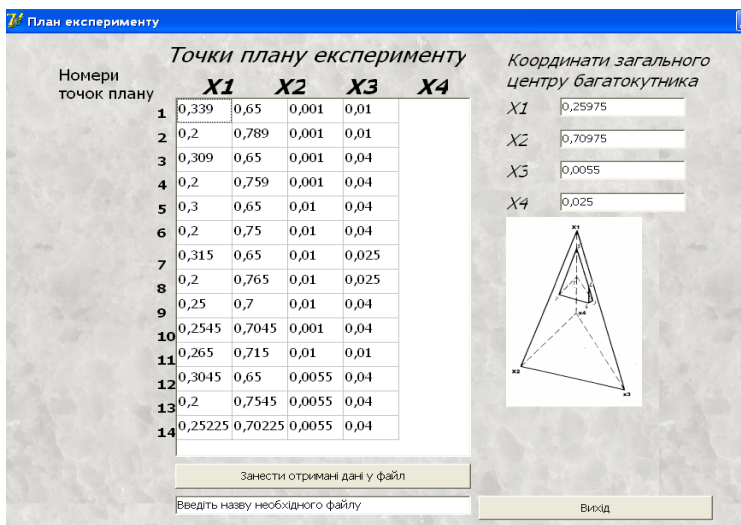


Рис. 2.33. Програмне представлення плану експерименту для чотирикомпонентної суміші

Таким чином, з використанням симплекс-центроїдного методу розроблено програмне забезпечення у середовищі програмування Delphi, яке дозволяє визначати координати точок-кандидатів при побудові плану експерименту у восьмикутному багатограннику. Обчислення координат точок плану проведено за допомогою теорії Макліна–Андерсона.

2.4.2.2. *Перетворення задачі оптимізації при дослідженні чотирикомпонентних полімерних систем.* Багато досліджень у хімічній технології зводяться до розв'язання задач, які спрямовані на пошук оптимальних умов перебігу процесів або на оптимальний вибір складу багатокомпонентних систем. Першим етапом

вирішення задачі оптимізації є чітке її формулювання, а також перетворення та спрощення з метою приведення до вигляду, зручного для подальшого розв'язання.

Для оптимізації вмісту інгредієнтів у багатокомпонентних системах, як правило, використовують діаграми склад–властивість [191,212]. Для чотирикомпонентної суміші повинна виконуватися умова: $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ (де x_1, x_2, x_3, x_4 – відповідно відносні концентрації компонентів), оскільки вміст інгредієнтів нормується.

В результаті планування експерименту отримують множину точок факторного простору, в яких необхідно провести досліди (як показано в підрозділі 2.4.2.1). Маючи результати експериментів, математичну модель задачі будують за методом найменших квадратів.

Для досліджень було вибрано чотирикомпонентну систему, яка складалася із полімерів дисперсної фази (поліпропілен) та дисперсійного середовища (співполіамід), а також двох модифікуючих добавок. Як компатибілізатор використали кремнійорганічну речовину марки ПЕС-5, а наноповнювачем слугував діоксид кремнію марки А300. Відносні концентрації компонентів суміші: x_1 – ПП; x_2 – СПА; x_3 – ПЕС-5; x_4 – кремнезем А300. На вміст компонентів в суміші накладалися певні обмеження.

Контроль впливу модифікуючих добавок на морфологію суміші та здатність її розплаву до переробки здійснювали за такими показниками: U_1 – середній

діаметр ПП мікрофібрил; y_2 – масова частка безперервних мікрофібрил; y_3 – величина фільтрної витяжки.

Математична модель задачі, отримана із застосуванням вищеописаних підходів, має такий вигляд [215]:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= 3.12 \cdot x_1 + 3.16 \cdot x_2 + 3.09 \cdot x_3 + 1.04 \cdot x_4 + 3.24 \cdot x_1 \cdot x_2 + 3 \cdot x_1 \cdot x_3 - \\
 &- 3.23 \cdot x_1 \cdot x_4 - 24.5 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2.42 \cdot x_2 \cdot x_4 - 4.7 \cdot x_3 \cdot x_4 - 74.03 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
 &- 16.3 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0.54 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 151.26 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \\
 y_2 &= 63.9 \cdot x_1 + 61.5 \cdot x_2 + 64.2 \cdot x_3 + 48.7 \cdot x_4 + 73 \cdot x_1 \cdot x_2 + 69.1 \cdot x_1 \cdot x_3 + \\
 &+ 92.2 \cdot x_1 \cdot x_4 + 152.7 \cdot x_2 \cdot x_3 + 49.1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 149.5 \cdot x_3 \cdot x_4 + 1764 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
 &- 89 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 34.7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 379.1 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \\
 y_3 &= 8365.5 \cdot x_1 + 8344.1 \cdot x_2 + 8460.2 \cdot x_3 + 9780.7 \cdot x_4 + 8613 \cdot x_1 \cdot x_2 + 8599 \cdot x_1 \cdot x_3 + \\
 &+ 11149 \cdot x_1 \cdot x_4 + 36824 \cdot x_2 \cdot x_3 + 13952 \cdot x_2 \cdot x_4 + 20227 \cdot x_3 \cdot x_4 + 168363 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + \\
 &+ 18664 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 4166 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 311057 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \quad (2.63)
 \end{aligned}$$

$$0.2 \leq x_1 \leq 0.35$$

$$0.65 \leq x_2 \leq 0.8$$

$$0.001 \leq x_3 \leq 0.01$$

$$0.01 \leq x_4 \leq 0.04$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

Далі здійснювали багатокритеріальну оптимізацію системи, що являє собою процес одночасної оптимізації кількох конфліктуєчих між собою цільових функцій в певній області визначення.

В загальному випадку задача багатокритеріальної оптимізації формується таким чином [216]:

$$\min_{\vec{x}} \{f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x})\}, \quad \vec{x} \in S \quad (2.64)$$

де $f_i : R^n \rightarrow R$ - це k ($k \geq 2$) цільових функцій

При цьому цільові функції, що досліджуються на максимум, перетворювали на функції, що досліджуються на мінімум, за такою формулою:

$$\min(y) = -\max(y) \quad (2.65)$$

Вектор розв'язків $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ належить до непорожньої області визначення S .

Задача багатокритеріальної оптимізації здійснює пошук вектора змінних, що задовольнятиме накладеним обмеженням і оптимізуватиме векторну функцію, елементи якої відповідають цільовим функціям. Дані функції створюють математичний опис критерію задовільності і, як правило, взаємно конфліктують. Таким чином, задача оптимізації – знайти розв'язок, за якого значення цільових функцій стали б прийнятними для постановки задачі.

Для досліджуваної чотирикомпонентної системи задача багатокритеріальної оптимізації матиме вигляд:

$$y_1 = 3.12 \cdot x_1 + 3.16 \cdot x_2 + 3.09 \cdot x_3 + 1.04 \cdot x_4 + 3.24 \cdot x_1 \cdot x_2 + 3 \cdot x_1 \cdot x_3 - 3.23 \cdot x_1 \cdot x_4 - 24.5 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2.42 \cdot x_2 \cdot x_4 - 4.7 \cdot x_3 \cdot x_4 - 74.03 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 16.3 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0.54 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 151.26 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \rightarrow \min$$

$$y_2 = 63.9 \cdot x_1 + 61.5 \cdot x_2 + 64.2 \cdot x_3 + 48.7 \cdot x_4 + 73 \cdot x_1 \cdot x_2 + 69.1 \cdot x_1 \cdot x_3 + 92.2 \cdot x_1 \cdot x_4 + 152.7 \cdot x_2 \cdot x_3 + 49.1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 149.5 \cdot x_3 \cdot x_4 + 1764 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 89 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 34.7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 379.1 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \rightarrow \max$$

$$(2.66)$$

$$y_3 = 8365.5 \cdot x_1 + 8344.1 \cdot x_2 + 8460.2 \cdot x_3 + 9780.7 \cdot x_4 + 8613 \cdot x_1 \cdot x_2 + 8599 \cdot x_1 \cdot x_3 + \\ + 11149 \cdot x_1 \cdot x_4 + 36824 \cdot x_2 \cdot x_3 + 13952 \cdot x_2 \cdot x_4 + 20227 \cdot x_3 \cdot x_4 + 168363 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ + 18664 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 4166 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 311057 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \rightarrow \max$$

$$0.2 \leq x_1 \leq 0.35$$

$$0.65 \leq x_2 \leq 0.8$$

$$0.001 \leq x_3 \leq 0.01$$

$$0.01 \leq x_4 \leq 0.04$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

При розробці методів розв'язання багатокритеріальних задач вирішують ряд специфічних проблем [216]:

- проблема нормалізації – окремі критерії, як правило, мають різні масштаби та одиниці виміру, що унеможливує їх безпосереднє порівняння;

- проблема врахування пріоритету критеріїв – виникає у випадку, коли вони мають різну значимість, тому потрібно знайти математичне визначення пріоритету та ступінь його впливу на вирішення задачі;

- проблема визначення області компромісу – виникає при розв'язанні багатовимірних нелінійних задач, тому необхідно використовувати методи, що гарантують ефективне рішення.

Усі складні задачі прийняття рішень є багатоцільовими через те, що при виборі кращого варіанту потрібно врахувати багато різних вимог, які можуть суперечити одна одній. Тому часто багатоцільову задачу намагаються звести до одноцільової. З вихідної багатокритеріальної задачі у відповідності з обраним

методом формують таку, до складу якої входить один критерій, а до вихідної системи обмежень додають одне або кілька додаткових обмежень.

Універсального способу розв'язку багатокритеріальних задач математичного програмування не існує, тому вибір та коректне використання будь-якого із представлених нижче способів лишається за суб'єктом прийняття рішень.

Скаляризація багатокритеріальної задачі.

Найбільш поширеним евристичним прийомом вирішення тієї чи іншої конкретної багатокритеріальної задачі є приведення її до розв'язання деякої скалярної (однокритеріальної) задачі, цільова функція якої найчастіше являє собою певну комбінацію наявних критеріїв f_1, f_2, \dots, f_m . Такий прийом носить назву скаляризації багатокритеріальної задачі. В залежності від способу комбінації декількох наявних критеріїв в єдиний скалярний, отримують той чи інший тип скаляризації, який обирають, виходячи із суті розв'язуваної задачі і певної додаткової інформації про переваги.

Найпростіший спосіб скаляризації заснований на використанні так званої лінійної згортки критеріїв:

$$F(x) = \sum_{i=1}^m \alpha_i \cdot f_i(x) \rightarrow \min$$
$$\alpha_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad \sum_{i=1}^m \alpha_i = 1 \quad (2.67)$$

На практиці процес скаляризації починають з підбору коефіцієнтів лінійної згортки, тобто чисел $\alpha_i, i = 1, \dots, m$.

Ці числа трактують, як «коефіцієнти важливості» відповідних критеріїв, так що важливішому з них призначають більший коефіцієнт в лінійній згортці критеріїв, а менш важливому – нижчий.

Даний метод є зручним у використанні; він дозволяє зберегти лінійність вихідних функцій, тобто у випадку, коли вихідні критерії є лійними, кінцевий критерій також буде лінійним.

Зведення багатокритеріальної задачі до однокритеріальної

Багатокритеріальну задачу можна звести до однокритеріальної методом лінійної згортки.

При цьому задають вагомні коефіцієнти, які визначають ступінь важливості кожного критерію: $\alpha_1 = 0.34$; $\alpha_2 = 0.33$; $\alpha_3 = 0.33$.

Враховуючи, що всі цільові функції потрібно мінімізувати, то функції, що досліджуються на максимум, перетворюють на функції, що досліджуються на мінімум, за такою формулою $\min(y) = -\max(y)$.

Далі мінімізують лінійну комбінацію цільових функцій, тобто розв'язують таку задачу:

$$F = \alpha_1 \cdot y_1 + \alpha_2 \cdot y_2 + \alpha_3 \cdot y_3 \rightarrow \min \quad (2.68)$$

В результаті одержали математичну модель задачі однокритеріальної оптимізації у такому вигляді [217]:

$$\begin{aligned} F = & -0.4750 \cdot x_1 - 0.4095 \cdot x_2 - 0.5421 \cdot x_3 - 2.9493 \cdot x_4 - 0.5153 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\ & - 0.7193 \cdot x_1 \cdot x_3 - 8.0168 \cdot x_1 \cdot x_4 - 39.0697 \cdot x_2 \cdot x_3 - \\ & - 7.9289 \cdot x_2 \cdot x_4 - 13.2600 \cdot x_3 \cdot x_4 - 148.8703 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 22.4162 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - \\ & - 1.2639 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 262.3487 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 \rightarrow \min \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$0.2 \leq x_1 \leq 0.35$$

$$0.65 \leq x_2 \leq 0.8$$

$$0.001 \leq x_3 \leq 0.01$$

$$0.01 \leq x_4 \leq 0.04$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

Всі описані дії реалізуються програмно у спеціально створеному програмному додатку [196,197]. Коефіцієнти змінних задачі (y_1, y_2, y_3) зчитуються із файлу *y.txt* (рис.2.34).

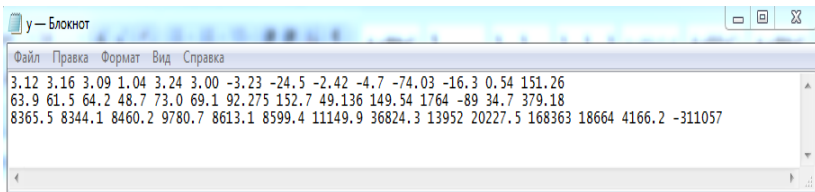


Рис.2.34. Файл *y.txt* – коефіцієнти математичної моделі

Вагові коефіцієнти згортки задають на формі. При натисненні кнопки «звести задачу» на формі з'явиться однокритеріальна задача, що була отримана в результаті обчислень (рис. 2.35).

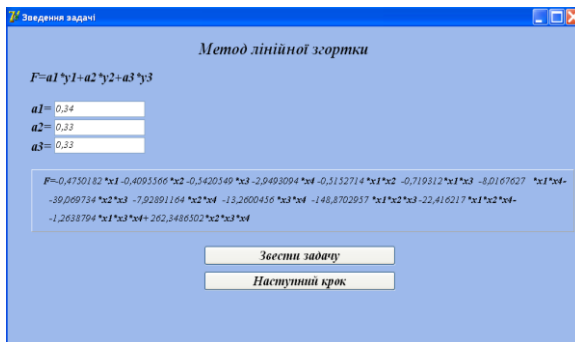


Рис.2.35. Форма створеної програми з результатами зведення задачі

Таким чином, в результаті проведених досліджень створена математична модель у вигляді однокритеріальної задачі, що визначає вплив двох модифікуючих добавок на морфологію бікомпонентних полімерних систем та здатність їх розплавів до переробки. Розроблена модель є значно простішою за багатокритеріальну задачу умовної оптимізації, може бути розв'язана одним з відомих методів та використана для оптимізації чотирикомпонентних полімерних дисперсій.

2.4.2.3. Оптимізація складу чотирикомпонентних сумішей полімерів із застосуванням методу штрафних функцій. Як було показано вище, для визначення вмісту інгредієнтів у чотирикомпонентній композиції необхідно провести багатокритеріальну оптимізацію системи, що є процесом одночасної оптимізації кількох конфліктуючих між собою цільових функцій. При виборі кращого варіанту потрібно враховувати багато різних вимог, які можуть суперечити одна одній. Тому часто багатоцільову задачу намагаються звести до одноцільової. Так, для оптимізації складу суміші ПП/СПА, що містить одночасно нанодобавку і компатибілізатор, вихідну багатокритеріальну задачу зведено до однокритеріальної методом лінійної згортки. Із застосуванням вищеописаних підходів була отримана математична модель задачі у вигляді рівнянь (2.66) [215]. Шляхом перетворення задачі багатокритеріальної оптимізації в однокритеріальну одержали математичну модель (2.69) [217], в якій контроль якості полімерного композиту передбачено за трьома

показниками (y_1 – середній діаметр мікріволокон; y_2 – масова частка безперервних мікріволокон; y_3 – фільерна витяжка). Слід підкреслити, що при розробці математичної моделі та програмного забезпечення кількість критеріїв оптимізації може бути збільшена, оскільки це не впливає на їх реалізацію.

З метою визначення оптимального складу чотирикомпонентної суміші необхідно вирішити поставлену задачу так званої умовної оптимізації, яка пов'язана з оптимізацією за наявності обмежень на змінні. Дані обмеження зменшують розмір області, у якій знаходиться оптимум. Процес оптимізації стає складнішим, оскільки за наявності обмежень неможливо використовувати застосовувані умови оптимальності. При цьому можуть порушуватися навіть основні умови, відповідно до яких оптимум має досягатися у стаціонарній точці.

Для переходу від задачі умовної оптимізації із обмеженнями до задачі без обмежень використовують такі методи [216,218]:

- метод невизначених множників Лагранжа;
- метод штрафних функцій;
- метод бар'єрних функцій.

Для вирішення задачі оптимізації чотирикомпонентної полімерної дисперії використали метод штрафних функцій. Штрафну функцію позначили $P(x)$, при цьому потрібно, щоб вона «штрафувала» функцію Z за умови порушення обмежень (тобто

збільшувала її значення). Тоді мінімум функції Z буде знаходитися усередині області обмежень. Функцій $P(x)$, які задовольняють цій умові, може бути декілька. В даному випадку задачу мінімізації сформулювали так: мінімізувати функцію $Z = f(x)$ за обмежень $c_j(x) > 0$, $j = 1, 2, \dots, m$. Тоді функція $P(x)$ записується таким чином:

$$P(x) = r \cdot \sum_{j=1}^m \frac{1}{c_j(x)}, \quad (2.70)$$

де r – досить мала величина

Функція Z приймає вид:

$$Z = \varphi(x, r) = f(x) + r \cdot \sum_{j=1}^m \frac{1}{c_j(x)} \quad (2.71)$$

Якщо x має допустимі значення, тобто величини, для яких $c_j(x) > 0$, то Z приймає значення, які більші відповідних, а різницю можна зменшити за допомогою r , що є досить малою величиною. За умови, що x мають допустимі показники, але наближаються до межі області обмежень, і при цьому хоча б одна із функцій $c_j(x)$ є близькою до нуля, то значення функцій $P(x)$ і Z будуть досить великі. Таким чином, вплив функції $P(x)$ проявляється в утворенні «гребеня із крутими краями» вздовж межі області обмежень. За умови, якщо пошук починається із допустимої точки та відбувається мінімізація функції $\varphi(x, r)$ без обмежень, то мінімум, звичайно, досягатиметься усередині допустимої області для задач із обмеженнями. Якщо r є достатньо малою

величиною, і щоб вплив $P(x)$ був незначним у точці мінімуму, необхідно зробити точку мінімуму функції $\varphi(x, r)$ без обмежень, що співпадатиме із точкою мінімуму задач з обмеженнями.

У нашому випадку для розв'язання задачі (2.69) побудували функцію без обмежень, використовуючи штраф:

$$\begin{aligned}
 F = & -0.4750 \cdot x_1 - 0.4095 \cdot x_2 - 0.5421 \cdot x_3 - 2.9493 \cdot x_4 - 0.5153 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\
 & - 0.7193 \cdot x_1 \cdot x_3 - 8.0168 \cdot x_1 \cdot x_4 - 39.0697 \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
 & - 7.9289 \cdot x_2 \cdot x_4 - 13.2600 \cdot x_3 \cdot x_4 - 148.8703 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 22.4162 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - \\
 & - 1.2639 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 262.3487 \cdot x_2 \cdot x_2 \cdot x_4 + \\
 & + r \cdot \left(\frac{1}{x_1 - 0.2} + \frac{1}{0.35 - x_1} + \frac{1}{x_2 - 0.65} + \frac{1}{0.8 - x_2} + \frac{1}{x_3 - 0.001} + \frac{1}{0.01 - x_3} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{x_4 - 0.01} + \frac{1}{0.04 - x_4} + (1 - x_1 - x_2 - x_3 - x_4)^2 \right) \rightarrow \min \quad (2.72)
 \end{aligned}$$

Чим ближчим до мінімуму є штраф за умови $r \rightarrow 0$, тим меншим буде градієнт функції. Пошук закінчується за умови, коли $r_n \leq \varepsilon$, де ε – задане досить мале число.

Таким чином, в результаті застосування методу штрафних функцій отримали задачу безумовної оптимізації. Існує ряд підходів до розв'язання таких задач. Задача багатовимірної безумовної оптимізації формулюється таким чином: знайти мінімум функції $f(x)$, де $x \in R^n$ за відсутності обмежень на x , при цьому $f(x)$ – це скалярна цільова функція, безперервно диференційована [216,218].

При вирішенні цього класу задач потрібно враховувати такі фактори:

- характер цільової функції розв'язуваної задачі (одно екстремальна або багато екстремальна);
- можливість отримання в процесі оптимізації інформації про похідні цільової функції;
- наявність різних підходів до організації ітеративної процедури пошуку оптимуму (методи, засновані на ітеративному русі змінних в напрямку, обумовленому тим або іншим способом).

Безумовна оптимізація може бути проведена рядом методів: прямого пошуку, першого порядку, 2-го порядку (Ньютонівські методи), випадкового пошуку та градієнтного методу.

У методах прямого пошуку мінімуму цільової функції (або методах нульового порядку) використовується інформація лише про значення функції. Багато з цих методів не мають строгого теоретичного обґрунтування і побудовані на основі евристичних міркувань.

Методи випадкового пошуку реалізують ітеративний процес руху оптимізаційних змінних в просторі з використанням випадкових напрямків. Одна з переваг цих методів – достатня простота і великий спектр можливих напрямків руху.

Для розв'язання задачі оптимізації чотирикомпонентної композиції (2.72) застосовували градієнтний метод із дробленням кроку [218], вибір якого

обумовлений, з одного боку, його достатньою простотою, а з іншого – хорошою збіжністю.

Припускається, що функції $f(x)$, ∇f існують і є безперервними. В основі методу лежить ітераційна процедура, яка обумовлена формулою:

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \lambda_k \cdot S_k, \quad (2.73)$$

де λ_k – величина кроку,

S_k – вектор в напрямку $x^{(k+1)} - x^{(k)}$

Гرادієнтні методи розрізняються тільки способом визначення λ_k , а S_k зазвичай знаходиться шляхом вирішення задачі оптимізації $f(x)$ в напрямку S_k . Напрямок S_k залежить від того, як апроксимується функція $f(x)$. Для цього будується послідовність точок $\{x^{(k)}\}$, $k=0,1,\dots$, які задовольняють такій умові:

$$f(x^{(k+1)}) < f(x^{(k)}), \quad k=0,1,\dots \quad (2.74)$$

Точки послідовності $\{x_k\}$ вираховуються за наведеним нижче правилом:

$$x^{k+1} = x^k - \lambda_k \cdot \text{grad } f(x_k), \quad k=0,1,\dots \quad (2.75)$$

Початкова точка x_0 і початковий крок λ_0 задаються користувачем. Величину кроку λ_0 не змінюють до тих пір, доки функція спадає в точках послідовності. Умовою закінчення обчислень є виконання нерівностей (близькість до нуля градієнта $\text{grad } f(x^{(k)})$):

$$\left| \frac{df(x^{(k)})}{dx^{(i)}} \right| \leq \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.76)$$

або

$$\|grad f(x^{(k)})\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{df(x^{(k)})}{dx_i} \right]^2} \leq \varepsilon, \quad (2.77)$$

де ε – задане досить мале число

У випадку, якщо умова спадання не виконується, величину кроку зменшують, зазвичай, вдвічі ($\lambda_k = \frac{\lambda_k}{2}$) до виконання нерівності $f(x^{(k+1)}) < f(x^{(k)})$ і продовжують обчислення.

Приклад застосування градієнтного методу із дробленням кроку для розв'язання задачі (2.72) наведено нижче. При цьому мають бути виконані наступні кроки алгоритму:

1) Задати початкову точку $x^{(0)} = \begin{pmatrix} 0.3 \\ 0.675 \\ 0.005 \\ 0.02 \end{pmatrix}$,

початкову величину кроку $\lambda_0 = 0.0000001$ та досить мале число $\varepsilon = 0.01$.

2) Знайти частинні похідні в точці $x^{(0)}$:

$$\left. \frac{df}{dx_1} \right|_{x^{(0)}} = -4715, \quad \left. \frac{df}{dx_2} \right|_{x^{(0)}} = -5739, \quad \left. \frac{df}{dx_3} \right|_{x^{(0)}} = -49044,$$
$$\left. \frac{df}{dx_4} \right|_{x^{(0)}} = -17407.$$

3) Перевірити умову зупинки за $grad f(x^{(k)})$.

В нашому випадку $grad f(x^{(k)}) = 52569$.

4) Обчислити значення функції в початковій точці $x^{(0)}$, яке складає $F(x^{(0)}) = -2757$.

5) Зробити крок вздовж напрямку антиградієнта:

$$x^{(1)} = x^{(0)} - \lambda_0 \cdot \text{grad } f(x^{(0)}) = \begin{pmatrix} 0.3 \\ 0.675 \\ 0.005 \\ 0.02 \end{pmatrix} - 0.0000001 \cdot \begin{pmatrix} -4715 \\ -5739 \\ -49044 \\ -17407 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.30047 \\ 0.67557 \\ 0.00499 \\ 0.02174 \end{pmatrix}$$

6) Обчислити значення функції в точці $x^{(1)}$.
 $F(x^{(1)}) = -925$

Оскільки $F(x^{(1)}) > F(x^{(0)})$, величина кроку зменшується:

$$\lambda_1 = \frac{0.0000001}{2} = 0.00000005.$$

7) Повторити описані операції, допоки $\text{grad } f(x^{(k)}) < \varepsilon$.

Після виконання умови зупинки алгоритму, на останньому кроці одержуємо такі значення:

$$x^{(n)} = \begin{pmatrix} 0.2752 \\ 0.6943 \\ 0.0055 \\ 0.0250 \end{pmatrix}, F(x^{(n)}) = -3412, \text{grad } f(x^{(n)}) = 0.00989.$$

В результаті виконання вказаних етапів розраховуються величини x_1, x_2, x_3, x_4 , які є оптимальними вмістами інгредієнтів досліджуваної чотирикомпонентної суміші та вихідні параметри u_1, u_2, u_3 ,

що характеризують морфологію суміші та здатність її до переробки.

Всі описані операції реалізуються з використанням спеціально створеного програмного забезпечення [219]. На рис. 2.36 наведена початкову форма програми, яка візуально відображає реалізацію оптимізації задачі градієнтним методом із дробленням кроку.

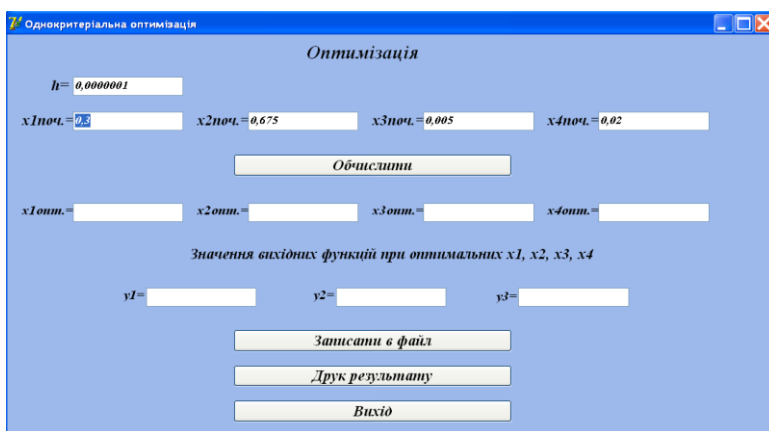


Рис. 2.36. Форма «Однокритеріальна оптимізація» – введення початкових значень

Початкові значення змінних та крок задаються із форми. Обмеження на змінні задачі читаються із файлу x.txt (рис.2.37).

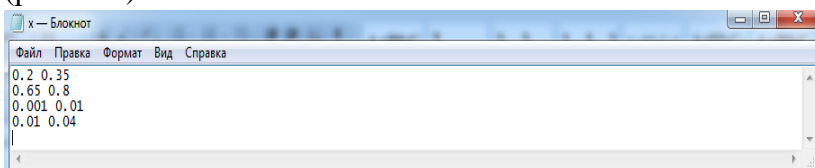


Рис. 2.37. Файл x.txt для вводу обмежень на змінні задачі

Програмні розрахунки відбуваються за вищенаведеним алгоритмом і у відповідних полях з'являються оптимальні величини змінних задачі (рис. 2.38).

The screenshot shows a software window titled "Однокритеріальна оптимізація" (Single-criteria optimization). The window has a blue background and contains the following elements:

- At the top center, the word "Оптимізація" (Optimization) is displayed.
- Below it, a text input field shows $\epsilon = 0,0000001$.
- Four input fields for initial values: $x1_{поч.} = 0,3$, $x2_{поч.} = 0,675$, $x3_{поч.} = 0,005$, and $x4_{поч.} = 0,02$.
- A central button labeled "Обчислити" (Calculate).
- Four output fields for optimal values: $x1_{опт.} = 0,275174478224956$, $x2_{опт.} = 0,694314414176005$, $x3_{опт.} = 0,005501030524053$, and $x4_{опт.} = 0,025010077074985$.
- Text indicating the next step: "Значення вихідних функцій при оптимальних x_1, x_2, x_3, x_4 ".
- Three output fields for objective function values: $y1 = 3,41945477465636$, $y2 = 79,4652876166835$, and $y3 = 10744,1927070512$.
- Three buttons at the bottom: "Зберегти в файл" (Save to file), "Друк результату" (Print result), and "Вихід" (Exit).

Рис. 2.38. Форма «Однокритеріальна оптимізація» – результати обчислення

З метою визначення вмісту інгредієнтів у компатибілізованій нанонаповненій суміші поліпропілен/співполіамід проведено багатокритеріальну оптимізацію системи з урахуванням кількох конфліктуєчих між собою цільових функцій. Для цього багатокритеріальну задачу звели до однокритеріальної за методом лінійної згортки, перетворили задачу умовної оптимізації в задачу безумовної оптимізації за методом штрафних функцій та розраховали оптимальний вміст компонентів суміші градієнтним методом із дробленням кроку за допомогою розробленого програмного забезпечення. При цьому значення вмісту компонентів

досліджуваної суміші складали, мас. %: ПП – 27.52; СПА – 69.43; ПЕС-6 – 0.55; кремнезем марки А-300 – 2.5, а вихідні параметри: середній діаметр мікрофібрил – 3.42 мкм; їх доля – 79.47 мас. %; фільерна витяжка – 10744 %.

Таким чином, використання методів математичного моделювання для дослідження впливу модифікуючих добавок на морфологію і властивості термодинамічно несумісних сумішей полімерів є важливим чинником одержання вагомих наукових результатів експериментів з мінімальними затратами часу і матеріалів. Створене програмне забезпечення для планування дослідів щодо впливу модифікаторів на формування мікрофібрилярної морфології, реологічні властивості полімерів і їх сумішей, а також на міжфазні явища (величину поверхневого натягу, стабільність рідких струменів) та оптимізації складу композицій дало можливість розробити нові полімерні мікрофібрилярні матеріали з унікальними характеристиками – біологічно-активні поліпропіленові комплексні нитки з покращеними гігієнічними властивостями, а також бактерицидні фільтри з високими ефективністю і продуктивністю для прецизійної очистки рідких і газових середовищ.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Thomas S., Shanks R., Chandrasekharakurup S. Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems. – New York: William Andrew. – 2015. – 442 p.
2. Fu S., Sun Z., Huang P., Li Yu., Hu N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: a critical review // Nano Materials Science. – 2019. – № 1. – p. 2-32.
3. Utracki L., Wilkie C. A. Polymer blends handbook. – Heidelberg: Springer Heidelberg Dordrecht, 2014. – 2378 p.
4. Muralisrinivasan N.S. Polymer Blends and Composites. Chemistry and technology. - New York: John Wiley & Sons. – 2017. – 352 p.
5. Isayev A.I. Encyclopedia of Polymer Blends. New York,: John Wiley & Sons. – 2016. – V. 4. – 450 p.
6. Mittal V. Functional Polymer Blends. Synthesis, properties, and Performance. – Boca Raton: CRC Press. – 2016. - 354 p.
7. Utracki L.A. Commercial Polymer Blends.- Heidelberg: Springer Science & Business Media. – 1998.–675 p.
8. Bianco S. Carbon nanotubes – from Research to Applications. – Rijeka, Croatia: InTech. – 2011. – 358 p.
9. Mechanical Properties of polemer Based on Nanostructure and Morphology / edited by Michler G.H., Balta-Calleja F.J. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. – 450 p.
10. Shen J.F., Huang W.S., Wu L.P., Hu Y.Z., Ye M.X. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // Composited Sci. and Technol. – 2007. – V.67, № 16. – p. 3041-3050
11. Zukas T., Jankauskauite V., Baltusnikas A. The Influence of Nanofillers on the Mechanical Properties of Carbon Fibre Reinforced Methyl Methacrylate Composite // Mater. Sci. – 2012. – V. 18, № 3. – p. 1320-1392.

12. Rezanova N.M., Mel'nik I.A., Tsebrenko M.V., Korshun A.V. Preparation of Nano-Filled Polypropylene Microfibers // *Fibre Chem.* – 2014. – V.46. – P. 21-27.

13. Andric B., Kovacic T., Klaric I. Properties of Recycled Material Containing Poly(vinyl Chloride), Polypropylene, and Calcium Carbonate Nanofiller // *Polym. Eng. Sci.* – 2008. – V.48, № 3. – P. 572-577.

14. Shi G., He L. J., Chen C. Z., Liu J. F., Liu Q. Z., Chen H. Y. A Novel Nanocomposite Based on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/ABS Blends and Nano-SiO₂ // *Adv. Mater. Res.* – 2010. – V. 150. – P. 857-860.

15. Fang C., Nie L., Liu S., Yu R., An N., Li S. Characterization of Polypropylene-Polyethylene Blends Made of Waste Materials with Compatibilizer and Nano-Filler // *Compos. Part B Eng.* – 2013. – V. 55 – P. 498-505.

16. Chen R. S., Ahmad S., Gan S., Ab Ghani M. H., Salleh M. N. Effects of Compatibilizer, Compounding Method, Extrusion Parameters, and Nanofiller Loading in Clay-Reinforced Recycled HDPE/PET Nanocomposites. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – V. 132, №29. – P. 319-325.

17. Yang H., Li B., Zhang Q., Du R., Fu Q. Simultaneous Enhancement of Electrical Conductivity and Impact Strength via Formation of Carbon Black-Filler Network in PP/EPDM Blends. // *Polym. Adv. Technol.* – 2011. – V. 22, № 6. – P. 857-862.

18. Dai K., Xu X.D., Li Z.M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(ethylene) (PE) composite with a selective CB distribution // *Polymer* – 2007. – V. 48. – P. 849-859.

19. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды. – М.: Известия, 2011.– 528 с.

20. Геллер В.Э. О возможности получения нанокompозитных текстильных нитей // Химические волокна. – 2013. – №2. – С. 3-9.

21. Fakoori E., Karami, H. Preparation and Characterization of ZnO-PP Nanocomposite Fibers and Non-Woven Fabrics // J. Text. Inst. 2018. – V. 109, № 9. – P. 1152–1158.

22. Biomedical Applications of Polymeric Nanofibers // by editors R. Jayakumar, Shantikumar V.Nair. – New York: Springer. – 2012. – 283 p.

23. Ravikumar S., Gokulakrishnan R., Boomi P. In vitro antibacterial activity of the metal oxide nanoparticle against urinary tract infectious bacterial pathogens // Asian Pacific J. of Tropical Disease . – 2012. – №4. – P. 85-89.

24. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends. – Woodhead Publishing. – 2017. – 372 p.

25. Doan V.A., Yamaguchi M. Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs // Recent Res. Devel. Mat. Sci. – 2013. – №.10. – P. 59-88.

26. Tran N. H. A., Brünig H., Boldt R., Heinrich G. Morphology Development from Rod-like to Nanofibrillar Structures of Dispersed Poly (Lactic Acid) Phase in a Binary Blend with Poly (Vinyl Alcohol) Matrix along the Spinline // Polymer. – 2014. – V. 55, № 24. – P. 6354-6363.

27. Резанова Н.М., Будащ Ю.О., Плаван В.П. Інноваційні технології хімічних волокон. – Київ: КНУТД. – 2017. – 240 с.

28. Tsebrenko M. V., Rezanova V. G., Tsebrenko I. O. Features of obtaining of polypropylene microfibers with nanosize fillers // J. of Mater. Sci. and Eng. – 2010. – V. 4, № 6. – P. 36-44.

29. Li W., Karger-Koksis J., Schlarb A.K. Dispersion of TiO₂ Particles in PET/PP/TiO₂ and PET/PP/PP-g-MA/TiO₂ Composites

Prepared with Different Blending Procedure // *Macromol. Mater. Eng.* – 2009. – № 294. – P. 582-589.

30. Резанова В.Г., Цебренько М.В. Влияние кремнийорганических жидкостей на явление специфического волокнообразования // *Хим. волокна.* – 2003. – №2. – С.21-26.

31. Rezanova V., Tsebrenko M. Influence of binary additives of compatibilizers on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene-copolyamide mixtures // *J. of Eng. Phys. and Thermophys.* – 2009. – V. 81, № 4, P.766-773.

32. Резанова Н.М., Плаван В.П., Дзюбенко Л.С., Сап'яненко О.О., Горбик П.П., Коршун А.В. Структурутворення у компатибілізованих нанонаповнених розтопах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2018. – Т. 16, № 1, – С. 55 – 70.

33. Резанова Н.М., Савченко Б.М., Плаван В.П., Булах В.Ю., Сова Н.В. Закономірності одержання нанонаповнених полімерних матеріалів з матрично-фібрилярною структурою // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2017.– Т.15, №3. – С.559-571.

34. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyryov V.M. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers // *Vlakna a Textil.* – 2016. – №2. – P.3-8.

35. Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P., Viltzaniuk O.O. The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads // *Vlakna a Textil.* – 2017. – №2 – P. 37-42.

36. Rezanova N.M, Rezanova V.G., Plavan V.P., Viltzaniuk O. O. Polypropylene fine-fiber filter materials modified with nano-additives // *Functional Mat.* – 2019. – V.26, №2. – P. 389-396.

37. Rezanova V.G., Prydatchenko Yu.V., Tsebrenko M.V. Mathematical model of strain of a dispersed-phase in flow of molten polymer blends // J. of Eng. Phys. and Thermophys. – 2006. – V.78, №5. – P. 975-972.

38. Резанова В.Г., Придатченко Ю.В., Цебренько М.В. Математическая модель деформации капель полимера дисперсной фазы при течении расплавов смесей полимеров // Инженерно-Физический журнал. – 2005. – V.78, №5. – P. 134-140.

39. Резанова В.Г., Цебренько М.В. Математичне моделювання процесу деформування дисперсної фази в розплавах сумішей полімерів // Вісник КНУТД. – 2008. – № 2. – С.30 - 33.

40. Щербань В.Ю., Краснитський С.М., Резанова В.Г. Математичні моделі в САПР. Обрані розділи та приклади застосування. – К.: КНУТД, 2011. – 219с.

41. Резанова В.Г., Резанова Н.М., Коршун А.В. Дослідження морфології сумішей полімерів з використанням розробленого програмного забезпечення // Вісник КНУТД. – 2017. – №2. – С.120–127.

42. Резанова В.Г., Цебренько М.В., Цебренько І.О., Мельник І.А. Оптимізація процесу волокноутворення в нанооповнених сумішах поліпропілен/співполіамід // Вісник КНУТД. – 2009. – №2. – С.79 - 83.

43. Anthony L.A. Science and technology of polymer nanofibers. – Hoboken, New Jersey. USA.: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 424 p.

44. Роко М.К., Уильямс Р.С., Алившатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований: пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.

45. Пул Ч. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии: пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004. – 210 с.
46. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологии: пер. с японского Хачояна А.В. – М.: Бином, 2008. – 134 с.
47. Guo Z., Li T. Fundamentals and Application of Nanomaterials. – Boston/London: Artechhouse, 2009. – 249 p.
48. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Тальрозе Р.В., Кудравцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303-332.
49. Kratshmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354–388.
50. Marulanda J.V. Carbon Nanotubes. – Vucovar.: In-teh, India. – 2010. – 630 p.
51. Харрис П. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века: пер. с англ. Чернозатонского Л.А. – М.: Техносфера. – 2003. – 335 с.
52. Liu S., Keong A, Xu R., Wei J., Tan Ch.M., Yang Y., Chen Y. Antibacterial action of dispersed single-walled carbon nanotubes on Escherichia coli and Bacillus subtilis investigated by atomic force microscopy // The Royal Soc. of Chem. – 2010. – № 2. – P. 2744-2750.
53. Obraztsova E.A., Lukashev E.P., Zarubina A.P., Parkhomenko I.M., Yaminsky I.V. Bactericidal Action of Single-Walled Carbon Nanotubes // Moscow Univer. Phys. Bulletin. – 2009. – V. 64, № 3. – P.320-323.
54. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра:

достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – №3. – С. 242-269.

55. Nichols W.T., Keto J.W., Henneke D.E., Brock J.R., Malyavanatham G., Becker M.F., Glicksman H.D. Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.78. – P. 1128-1134.

56. Pezer D.P. Silver nanoparticles. – Vukovar, Croatia: In-tex. – 2010. – 421 p.

57. Мосин В.О. Физиологическое воздействие наночастиц меди на организм человека // Nano News Net (электронный ресурс). – 2008. – Режим доступа: <https://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/fiziologicheskoe-vozddeistvie-nanochastits-medi-na-organizm-cheloveka>.

58. Чекман І.С., Дорошенко А.М. Клініко-фармакологічні властивості наночастинок заліза // Український медичний часопис (електронний ресурс). – 2010. – №3. – Режим доступа: <https://www.umj.com.ua/article/2911/kliniko-farmakologichni-vlastivosti-nanochastinok-zaliza>

59. Naik R.R., Stringer S.J., Agarwal G., Jones S.E., Stone M.O. Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles // Nature Mater. – 2002. – V.1. – P. 169-172.

60. Morones J.R., Elechigurra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramirez J.T., Yacamán M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // Nanotechnology. – 2005. – V.16. – P. 2346-2353.

61. Pal S., Tak Y.K., Song J.M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle. A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli // Appl. Environ. Microbiol. – 2007. – V.73. – P. 1712-1720.

62. Manson J.A., Sperling L.H. Polymer blends and composites. – New York: Plenum Press. – 1976, 440 p.
63. Egger S., Lehman R.P., Height M.J., Loessner M.J., Schuppler M. Antimicrobial Properties of a Navel Silver-Silica Nanocomposite Material // Appl. and Environment. Microbiol. – 2009. – V. 75, № 9. – P. 2973-2976.
64. Chang Q., He H., Ma Z. Efficient disinfection of Escherichia coli in water by silver loaded alumina // J. of Inorganic Biochem. – 2008. – № 102. – P. 1736-1742.
65. Chen M., Yan L., He H., Chang Q., Yu Y., Qu J. Catalytic sterilization of Escherichia coli K 12 on Ag/Al₂O₃ surface // J. of Inorganic Biochem. – 2007. – № 101. – P. 817-823.
66. Kanjwal M.A., Barakat N.M., Shceikh F.A., Balk W., Khil M.S., Kim H.Y. Effect of silver Content and Morphology on the catalic Activity of Silver-grafted Titanium Oxide Nanostructure // Fibers and Polym. – 2010. – V. 11, № 5. – P. 700-709.
67. Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федятин В.И., Гриднева Е.В. Обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра // Сорбц. и хроматографич. процессы. – 2010. – Т.10, Вып.1. – С. 78-85.
68. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. – New York: John Wiley & Sons, Inc. – 2000, V.1. – 618 p.
69. Shi D., Ke Z., Gao Y., Wu J., Rheology and morphology of reactively compatidilized PP/PA6 blends // Macromol. – 2002. – № 35. – P. 8005-8012.
70. Papadopoulou C.P., Kalfoglou N.K., Comparison of compatibilizer effektivness for PET/PP blends; their mechanical, thermal and morphology characterization // Polymer. – 2000. – №41. – P. 2543-2555.

71. Gersappe D., Irvine D., Balazs A.C., Liu Y., Sokolov J., Rafailovich M., Schwarz S., Peiffer D.G. The Use of Graft Copolymers to Bind Immiscible Blends // *Science*. – 1994. – V. 265. – P.1072-1074.

72. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Jiang F., Chem F., Deng H., Wang K., Zang Q., Fu Q. Improving impact toughness of polylactide/poly(ether)urethane blends via designing the phase morphology assistend by hydrophilic silica nanoparticles // *Polym.* – 2014. –V.6, № 55. – P. 1593-1600.

73. Luna M.S., Filippone G. Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends – Challenges and Opportunities. // *Eur. Polym. J.* – 2016. – №79. – P. 198-218.

74. Nuzzo A., Bilotti E., Peijs T., Acierno D., Filippone G. Nanoparticle-Induced Co-Continuity in Immiscible Polymer Blends. A Comparative Study on Bio-Based PLA-PA11 Blends Filled with Organoclay, Sepiolite, and Carbon Nanotubes // *Polym.* – 2014. – № 55, №19. – P. 4908-4919.

75. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)fillers in Polymer Blends // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V.8, № 39. – P. 1526-1563.

76. Huang S., Bai L., Trifkovic M., Cheng X., Macosko C. W. Controlling the Morphology of Immiscible Cocontinuous Polymer Blends via Silica Nanoparticles Jammed at the Interface // *Macromol.* – 2016. – V. 10, №49. – P. 3911-3918.

77. Bai L., He S., Fruehwirth J. W., Stein A., Macosko C. W., Cheng X. Localizing Graphene at the Interface of Cocontinuous Polymer Blends: Morphology, Rheology, and Conductivity of Cocontinuous Conductive Polymer Composites // *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. – 2017. – V. 4, № 61. – P. 575-587.

78. Sangroniz L., Palacios J. K., Fernandez M., Eguiazabal J.I., Santamaria A., Muller A.J. Linear on non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology // *Eur. Polym. J.* – 2016. – №83. – P. 10-21.

79. Резанова Н.М., Цебренько М.В., Мельник І.А., Коршун А.В., Данилова Г.П. Закономірності течії та структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/полівініловий спирт/ кремнезем // *Полімер. журнал.* – 2014. – №. 3. – С.183-189.

80. Резанова Н.М., Цебренько М.В., Мельник І.А., Коршун А.В. Вплив добавок метилкремнезему на мікро- та макрореологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/полівініловий спирт // *Вісник КНУТД.* – 2014. – №1. – С. 17-25.

81. Резанова Н.М., Цебренько М.В., Мельник І.А., Цебренько І.О., Дзюбенко Л.С., Сап'яненко О.О., Горбик П.П. Вплив хімічної природи матричного компонента на структуроутворення в розплавах сумішей полімерів // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2015. – Т.6., №. 3. – С. 354-363.

82. Reza S., Hyeong Y., Migeun K., Woo J., Kyu H. Morphological Evaluation of PP/PS Blends Filled with Different Types of Clays by Nonlinear Rheological Analysis // *Macromol.* – 2016. – №49. – P.3148-3160.

83. Qi D., Cao Z., Ziener U. Recent Advances in the Preparation of Hybrid Nanoparticles in Miniemulsions // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – № 211. – P. 47-62.

84. Luo S., Yu S., Sun R., Wong C. P. Nano Ag-Deposited BaTiO₃ Hybrid Particles as Fillers for Polymeric Dielectric Composites: Toward High Dielectric Constant and Suppressed Loss // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 1, № 6. – P. 176-182.

85. Ba Linh N. T., Min Y. K., Lee B.-T. Hybrid Hydroxyapatite Nanoparticles-Loaded PCL/GE Blend Fibers for Bone Tissue Engineering // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* – 2013. – V.5, № 24. – P. 520-538.

86. Chen G., Li P., Huang Y., Kong M., Yang Q., Li G. Hybrid Nanoparticles with Different Surface Chemistries Show Higher Efficiency in Compatibilizing Immiscible Polymer Blends // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – №105. – P. 37-43.

87. Ebrahim J. D., Basil D. F. Localization of micro and nano- silica particles in high interfacial tension poly(lactic acid)/low density polyethylene system // *Polym.* – 2015. – №77. – P.156-166.

88. Mallick S., Kar P., Khatua B. B. Morphology and Properties of Nylon 6 and High Density Polyethylene Blends in Presence of Nanoclay and PE-g-MA // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – V.3, № 123. – P. 1801-1811.

89. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Xu C. L., Li X. Y., Fu Q. Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly(L-lactide)/poly(ether)urethane blends // *XPRESS Polymer Letters.* – 2013. – V. 7, № 3. – P. 261-271.

90. Chow W.S., Mohd Ishak Z.A. Polyamide blend-based nanocomposites: A review // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2015. – V. 9, № 3. – P. 21-232.

91. Zhang W., Lin M., Winesett A., Dhez O., Kilcoyne A. L., Ade H., Rubinstein M., Shafi K. V. P. M., Ulman A., Gersappe D., Tenne R., Rafailovich M., Sokolov J., Frisch H. L. The Use of Functionalized Nanoparticles as Non-Specific Compatibilizers for Polymer Blends // *Polym. Adv. Technol.* – 2011. – V.1, №22. – P. 65-71.

92. Baudouin A.-C., Auhl D., Tao F., Devaux J., Bailly C. Polymer Blend Emulsion Stabilization Using Carbon Nanotubes

Interfacial Confinement // Polym. – 2011. – V. 1, №52. – P. 149-156.

93. Hong J. S., Namkung H., Ahn K. H., Lee S. J., Kim C. The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Breakup and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends // Polym. – 2006. – V. 11, № 47. – P. 3967-3975.

94. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // Europ. Polym. J. – 2005. – V.41, №4. – P. 645 - 662.

95. Suresh G. Advani. Processing and Properties of Nanocomposites. – Toh Tuck Link Singapore: World Scientific Publishing Co. – 2007. – 548 p.

96. Мордюкович В., Арутюнов И., Заглядова С., Карцева А., Маслов И., Киреев С. Нанокompозиты на основе полиолефинов и углеродных наночастиц и нановолокон // Наноиндустрия. – 2009. – №1. – С. 20-23.

97. Chen G.-X., Li Y. J., Shimizu H. Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites // Carbon. – 2007. – V.45, №12. – P. 2334-2340.

98. Wang G., Qu Z., Liu L., Shi Q., Guo J. Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials // Mater. Sci. and Eng. – 2008. – V. 472A. – P. 136-139.

99. Левченко В.В., Мамуня Є.П., Буато Ж., Давиденко В.В., Лебедев Є.В. Електричні властивості та морфологія нанокompозитів на основі суміші полімерів та вуглецевих нанотрубок // Тези доповідей XII Української конференції з високомолекулярних сполук. – Київ, 18-21 жовтня 2010. – С. 138.

100. Hong K.H., Pack J.L., Sul I.H., Your J.H., Kong T.J. Preparation of Antimicrobial Polyvinyl alcohol nanofibers

containing silver Nanoparticles // J. of Polym. Sci.: part B. Polym. Physics. – 2006. – V.44. – P. 2468-2474.

101. Старокадомский Д., Сигарева Н., Мисчанчук Б., Шевляков Ю., Гаращенко И., Ткаченко А. Анализ зависимости «концентрация аэросила А 300 – свойства эпоксиполимера» // Пласт. массы. – 2013. – № 9. – С. 42-47.

102. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные наноккомпозиты. Структура. Свойства. // Пласт. массы. – 2009. – № 1. – С. 20-23.

103. Старокадомский Л.Д. Влияние аэросилов различной удельной поверхности на химическую стойкость эпоксиполимера в концентрированной азотной кислоте // Пластмассы. – 2010. – № 6. – С. 27-33.

104. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Позитивное влияние агрессивных факторов на структурные свойства термопластичных материалов, содержащих высокодисперсные добавки неорганической природы // Пласт. массы. – 2010. №5. – С. 25-31.

105. Мельник И.А., Цебрено М.В. Закономерности формования модифицированных полипропиленовых волокон // Хим. волокна. – 2008. – № 5. – с. 15-18.

106. Krissanasaeranee M., Vongsetskul Th., Rangkupan R., Supaphol P., Wongkasemjit S. Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers using Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) / Silatrane Composite Fibers as Precursor // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91, № 9. – P. 2835-2835.

107. Nanofibers and nanotechnology in textiles / ed by P.J. Brown, K.S. Stevens. – North America.: Wootheat Publishing, 2007. – 530 p.

108. Yan X., Cayla A., Devaux E., Salaun F. Microstructure Evolution of Immiscible PP-PVA Blends Tuned by Polymer Ratio

and Silica Nanoparticles // Polym. – 2018. – № 10. – P. 1031-1039.

109. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Влияние физико-механических характеристик полимерной матрицы и структуры наполнителя на деформационное поведение нанокompозитов полимер-монтмориллонит // Высокомолек. соедин. – 2009. – Сер. А., Т.51, №3. – С.454 – 468.

110. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactan // J. Polym. Sci. – 1993. – Part A., V. 31. – P. 983-986.

111. Utracki L.A. Clay-Containing nanocomposites. – UK.: Rapza Technology limited. – 2004. – V.2. – 325 p.

112. Харькова Е.М., Менделеев Д.И., Королев Ю.М., Шклярчук Б.Ф., Герасин В.А., Антипов А.М. Нанокompозиты на основе слоистых силикатов и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные полимеризацией *in situ* // Высокомолек. соедин. – 2013. – Т.55, Сер. А, № 8. – С. 1061-1070.

113. Харькова Е.М., Менделеев Д.И., Аулов В.А., Шклярчук Б.Ф., Герасин В.А., Пирязев А.А., Антипов А.Е. Нанокompозиты и высокомолекулярные волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и силикатов. Получение, строение, свойства // Высокомолек. соедин. – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 78-92.

114. Mehta S., Mirabella F.M., Rufener K., Bafna A. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – V. 92. – P. 928-936.

115. Hasegava N., Usuki A. Silicate layer exfoliation polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay // *J. of Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 93. – P 946-957.

116. Дзюбенко Л.С., Сап'яненко О.О., Горбик П.П., Плаван В.П., Резанова Н.М., Лутковський Р.А., Вільцанюк О.А. Властивості шовного матеріалу з поліпропілену модифікованого частинками нанорозмірного срібла та кремнезему // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2018. – Т. 16, № 2, – С. 347-362.

117. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Галабурда М.В., Герашенко И.И., Осолодченко Т.П., Юсыпчук В.И. Кремнеземные нанокompозиты с соединениями серебра, меди, цинка и их антимикробные свойства // *Хімія, фізика та технологія поверхні* – 2016. – V. 7, № 1. – P. 44-58.

118. Оболенская Л.Н., Дулина Н.А., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. Композиты из субмикронных сфер Y_2O_3 и наноразмерных модификаций диоксида титана: получение, характеристика свойств // *Неорганические материалы.* – 2013. – Т.49, № 6. – С. 609-614.

119. Zhang B., Wong J. S.-P., Shi D., Yam R. C.-M., Li R. K.-Y. Investigation on the Mechanical Performances of Ternary Nylon 6/SEBS Elastomer/nano-SiO₂ Hybrid Composites with Controlled Morphology // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V. 1, № 115. – P. 469–479.

120. Заикин А.Е., Бобров Т.Б. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // *Высокомолек. соедин.* – 2012. – Т.54, №8. – С.1275-1282.

121. Guo J., Briggs N., Crossley S., Grady B.P. Morphology of Polystyrene/poly(methyl Methacrylate) Blends: Effects of Carbon Nanotubes Aspect Ratio and Surface Modification // *AIChE J.* –

2015. – V. 61, № 10. – P. 3500–3510.

122. Abbasi Moud A., Javadi A., Nazockdast H., Fathi A., Altstaedt V. Effect of Dispersion and Selective Localization of Carbon Nanotubes on Rheology and Electrical Conductivity of Polyamide 6 (PA6), Polypropylene (PP), and PA6/PP Nanocomposites // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2015. – V. 53, №5, P. 368–378.

123. Chen J., Shi Y., Yang J., Zhang N., Huang T., Chen C., Wang Y., Zhou Z. A Simple Strategy to Achieve Very Low Percolation Threshold via the Selective Distribution of Carbon Nanotubes at the Interface of Polymer Blends // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, № 42. – P. 2398-2404.

124. Trifkovic M., Hedegaard A. T., Sheikhzadeh M., Huang S., Macosko C. W. Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48, № 13. – P. 4631-4644.

125. Kerboua N., Cinausero N., Sadoun T., Lopez-Cuesta J. M. Effect of Organoclay in an Immiscible Poly(ethylene Terephthalate) Waste/poly(methyl Methacrylate) Blend // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V.1, № 117. P. 129-137.

126. Magalhaes N. F., Dahmouche K., Lopes G. K., Andrade C. T. Using an Organically-Modified Montmorillonite to Compatibilize a Biodegradable Blend // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – № 72. – P. 1-8.

127. Ferreira W. H., Carmo M. M., Silva A. L., Andrade C. T. Effect of Structure and Viscosity of the Components on Some Properties of Starch-Rich Hybrid Blends // *Carbohydr. Polym.* – 2015. – № 117. – P. 988-995.

128. Nuzzo A., Coiai S., Carroccio S. C., Dintcheva N. T., Gambarotti C. Filippone G. Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(lactic Acid) // *Macromol. Mater. Eng.* – 2014 – V. 299, № 1. – P. 31-40.

129. Vrsaljko D., Macut D., Kovačević V. Potential Role of Nanofillers as Compatibilizers in Immiscible PLA/LDPE Blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2015. – V. 132, № 6. – P. 119-127.

130. Yu F., Huang H.-X. Simultaneously Toughening and Reinforcing Poly(lactic Acid)/thermoplastic Polyurethane Blend via Enhancing Interfacial Adhesion by Hydrophobic Silica Nanoparticles // Polym. Test. – 2015. – № 45. – P. 107-113.

131. Baklavariadis A., Zuburtikudis I., Panayiotou C. Porous Composite Structures Derived from Multiphase Polymer Blends // Polym. Eng. Sci. – 2015. – V.55, №8. – P. 1856-1863.

132. Mural P. K., Banerjee A., Rana M. S., Shukla A., Padmanabhan B., Bhadra S., Madras G., Bose S. Polyolefin Based Antibacterial Membranes Derived from PE/PEO Blends Compatibilized with Amine Terminated Graphene Oxide and Maleated PE // J. Mater. Chem. – 2014. – V. 2, № 41. P. 17635-17648.

133. Kumar, S.; Mural, P.; Sharma, M.; Shukla, A.; Bhadra, S.; Padmanabhan, B.; Madras, G.; Bose, S.; Parak, W. J.; Mahmoudi, M. Porous membranes designed from bi-phasic polymeric blends containing silver decorated reduced graphene oxide synthesized via a facile one-pot approach // RSC Adv. – 2015. – V.5, № 41. – P. 3441–3451.

134. Tsebrenko M.V., Yudin A.V., Ablasova T.I., Vinogradov G.V. Mechanism of fibrillation in the flow of molten polymer mixtures // Polymer. – 1976. – V. 17. – P. 831-834.

135. Krause S. Polymer – polymer miscibility // Pure and Applied Chem. – 1986. – V.58, №12. – P.1553-1560.

136. Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебрєнко М.В., Петренко О.О., Овдійчук Г.В. Явище специфічного волокнуотворення в сумішах поліпропілен/полівініловий спирт // Хімічна промисловість України. – 2013. – №2. – С. 62-67.

137. Starita J.M. Microstructure of melt blended polymer systems // *Trans. Soc. Rheol.* – 1972. – V.16, № 2. – P. 339–367.
138. Tomotika S. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // *Proc. Roy. Soc.* – 1935. – V. A150. – P. 322-337.
139. Han C. D., Funatsu K. An experimental study of droplet deformation and breakup in pressure-driven flows through converging and uniform channels // *J. Rheol.* – 1978. – V.22, № 2. – P.113-133.
140. Tsebrenko M.V., Danilova G.P., Malkin A. Ya. Ultrafine Fibers in Flow of Mixtures of non-Newtonian Polymer melts // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* – 1989. – V. 31. – P.1 – 26.
141. La Mantia F. P., Valenza A., Paci M., Magagnini P. L. Rheology-Morphology Relationships in Nylon 6/liquid-Crystalline Polymer Blends // *Polym. Eng. Sci.* – 1990. – V.1, № 30. – P.7-12.
142. Tran N. H. A, Brüinig, H., Landwehr M.A., Vogel R., Heinrich G. Controlling micro- and nanofibrillar morphology of polymer blends in low-speed melt spinning process. Part II: Influences of extrusion rate on morphological changes of PLA/PVA through a capillary die // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – № 133. – P.442-573.
143. Beloshenko V.A., Plavan V.P., Rezanova N.M., Savchenko B.M., Vozniak I. Production of high-performance multi-layer fine-fibrous filter materials by application of material extrusion-based additive manufacturing // *The Int. J. of Adv. Manufac. Techn.* – 2019. – №.101. – P. 2681-2688.
144. Pan Z., Chen Y., Zhu M., Jiang C., Xu Z., Lu W., Pionteck J. The Non-uniform Phase Structure in Blend Fiber. II. The Migration Phenomenon in Melt Spinnig // *Fibers and Polymers.* – 2010. – V. 11, №4. – P.625-631.

145. Pan Z., Zhu M., Chen Y., Chen L., Wu W., Yu C., Xu Z., Cheng L. The Variation of Fibrils Number in the Sea-island Fiber – Low Density Polyethylene/Polyamide-6 // *Fibers and Polymers*. – 2010. – V. 11, №3. – P.494-499.

146. Veenstra H., Van Dam J., Posthuma B. A. On the Coarsening of Co-Continuous Morphologies in Polymer Blends: Effect of Interfacial Tension, Viscosity and Physical Cross-Links. // *Polymer*. – 2000. – V. 8, № 41. – P. 3037-3045.

147. Kong M., Huang Y., L.Y., Wang S., Yang Q., Li G. Flow-Induced Morphological Instability in Nanosilica-Filled Polyamide 6/polystyrene Blends // *Polymer*. – 2014. – V. 16, №55. – P. 4348-4357.

148. Liu X.-Q., Sun Z.-Y., Bao R.-Y., Yang W., Xie B.-H., Yang M.-B., Teyssebé P., Zaitsev V. Nanoparticle Retarded Shape Relaxation of Dispersed Droplets in Polymer Blends: An Understanding from the Viewpoint of Molecular Movement. // *RSC Adv*. – 2014. – V. 77, №4. – P. 1059-1068.

149. Xiu H., Zhou Y., Dai J., Huang C., Bai H., Zhang Q., Fu Q. Formation of New Electric Double Percolation via Carbon Black Induced Co-Continuous like Morphology. // *RSC Adv*. – 2014. – V.70, № 4. – P. 3773-3796.

150. Vermant J., Cioccolo G., Golapan K., Moldenaers P. Coalescence Suppression in Model Immiscible Polymer Blends by Nano-Sized Colloidal Particles // *Rheol. Acta*. – 2004. – V. 5, №43. – P. 529-538.

151. Filippone G., Acierno D. Clustering of Coated Droplets in Clay-Filled Polymer Blends. // *Macromol. Mater. Eng*. – 2012. – V. 9, № 297. – P. 923-928.

152. Chen Y., Yang Q., Huang Y., Liao X., Niu Y. Influence of Phase Coarsening and Filler Agglomeration on Electrical and Rheological Properties of MWNTs-Filled PP/PMMA Composites

under Annealing. // *Polymer*. – 2015. – №79. – P. 159-170.

153. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites: Part 2. Morphology and mechanical properties // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 113. – P. 3300-3306.

154. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites: Part 1. Preparation, morphology and dynamic mechanical analysis of fibrillized blends // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 113. – P. 1471-1479.

155. Цебренко М.В., Резанова В.Г., Картель М.Т., Мельник І.А., Приходько Г.П. Закономірності одержання нанопоповнених поліпропіленових мікрОВОЛОКОН // Збірник наукових праць «Хімія, фізика та технологія поверхні». – 2013. – Т.4, №3 . – С. 305-313.

156. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.A. Polypropylene microfibers with filler in nano state // *Chem. & Chem. Technol.* – 2010. – V.4, №3. – P. 253-260.

157. Плаван В.П., Барсуков В.З., Резанова Н.М., Баула О.П. Перспективні полімерні матеріали та технології. – К: КНУТД, 2015. – 452 с.

158. *Filters and Filtration Handbook* / Ed. by Ch. Dickenson. – Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1992. – 780 p.

159. Астарита Дж., Марручи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. – М.: Мир. – 1978. – 309 с.

160. Литвинов В.Г. Движение нелинейно-вязкой жидкости. – М.: Наука. – 1982. – 376 с.

161. Седов Л.И. Механика сплошной среды. – М.: Наука. – 1973. – Т.1. – 536 с.

162. Einstein A. Uber die von molekularkinetischen Theorie der Wärme deforderte Bewegung von in ruhenden Flussigkeiten

suspendierten Teilhen // Annalen der Physik. – 1906. – V.19 – S.298-306.

163. Jeffery G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid // Proc. Roy. Soc. – 1922. – V. A102, №715. – P. 161-179.

164. Prager S. Stress-strain relations on a suspension of dumbbels // Trans. Soc. Rheol. – 1957. – V.1. – P.53-62.

165. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. – М.: ГТТИ. – 1954. – 796 с.

166. Hinch E.J. An averaged-equation approach to particle interactions in a fluid suspensions // J. Fluid Mech. – 1977. – V.83, №4. – P.695-720.

167. Goddard J.D. An elastohydrodynamic theory for the rheology concentrated particles // J. Non-Newton, Fluid Mech. – 1977. – V.37, №1-2. – P.85-97.

168. Kevin G.N., Joseph B.K. Effective viscosity of a periodic suspension // J. Fluid Mech. – 1984. – V.142, №2. – P.269-287.

169. Милдман С. Течение полимеров. – М.: Мир. – 1971. – 259 с.

170. Шмаков Ю.И., Таран Е.Ю. Структурно-континуальный подход к реологии полимерных материалов // Инженерно-физический журнал. – 1970. – № 18. – С. 1019- 1024.

171. Придатченко Ю.В., Шмаков Ю.И. Влияние внутренней вязкости и упругости эллипсоидных макромолекул на реологическое поведение разбавленных растворов полимеров. Реологические уравнения состояния // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1976. – №3. – С. 94-98.

172. Придатченко Ю.В., Пасечник З.В. Определение реологических характеристик разбавленных суспензий деформируемых частиц // Прикладная механика. – 1985. – Т.21, №6. – С.107-111.

173. Куак В..Д., Шмаков Ю.И. Реологические уравнения состояния слабоконцентрированных суспензий деформируемых эллипсоидальных частиц // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1980. – №3, – С. 84-90 .

174. Затонацька Т.Г., Придатченко Ю.В., Таран Э.Ю., Янішевський Ф.Т. Гідродинамічна та реологічна вільно прохідні моделі в механіці розведених суспензій частинок, що деформуються // Вісник Київського університету. Серія фіз.мат. наук. – 1996. – Вип.1. – С.300-305.

175. Затонацька Т.Г., Придатченко Ю.В., Таран Є.Ю. Реологічна поведінка розбавлених суспензій деформівних частинок // Доповіді НАН України. – 1998. – №10. – С.88-93.

176. Ericksen J.L. Theory of anisotropic fluids // Trans. Soc. Rheol. – 1960. – V. 4, №1. – P.29-39.

177. Hobbs S.Y., Dekkers M.J., Watkins V.H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies // Polymer. – 1988. –V.29, №9. – P.1598-1603.

178. Guo H.F., Packirisamy S., Gvozdic N.V., Meir D.J. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends. 1.Ternary systems // Polymer. – 1997 – V.4. – P. 785-794.

179. Guo H.-F., Gvozdic N. V., Meier D. Z. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 2. Quaternary systems // Polymer. – 1997. Vol. 38, №19. –P. 4915-4923.

180. Курочкин Д.И., Белоусов С.П., Годовский Ю.К. Закономерности формирования «матрично-фибриллярной» морфологии двухкомпонентного полимерного расплава при пуазейлевом течении // Высокомолекул. соедин.- 1998. – Т.А40, №9. – С.1458-1464.

181. Курочкин Д.И., Белоусов С.П., Годовский Ю.К. Закономерности формирования «матрично-фибриллярной» морфологии двухкомпонентного полимерного расплава при пуазейлевом течении // Доклады международной конференции по химическим волокнам «Химволокна – 2000» - Тверь. – 2000. – С. 359-365.

182. Резанова В.Г., Цебренько М.В., Придатченко Ю.В. Дослідження закономірностей деформування полімеру дисперсної фази при течії розплаву суміші полімерів з використанням математичного моделювання // Вісник КНУТД. – 2003. – №2. – С.183-184.

183. Резанова В.Г., Придатченко Ю.В., Цебренько М.В. Математическое описание деформирования полимера дисперсной фазы при течении расплавов смесей полимеров // Химические волокна. – 2003. – №6. – С.48-53.

184. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука. – 1984. – 382 с.

185. Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., Vinogradov G.V. Rheology of molten blends of polyoxymethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer and the microstructure of extrudates as a function of their melt viscosities // Polym. Eng. and Sci. – 1980. – V.20, № 15. – P.1023-1028.

186. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия. – 1979. – 367 с.

187. Taylor G.I. The formation of emulsions in definable fluids of flow // Proc. Roy. Soc. – London, 1934. – V.A 146. – P. 501-526.

188. Van Oene H. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow // J.Colloid Interface Sci. – 1972. – V.40, №3. – P.448-467.

189. Van Oene H. Rheology of Polymer Blends and Dispersion // Polymer. – 1978. – V.1, ch.7. – P. 295-352.

190. Резанова В.Г. Програмне забезпечення для математичного моделювання специфічного волокноутворення // Інформаційні технології в науці, виробництві та підприємстві. – К.: Освіта України, 2017. – С. 20-24.
191. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976.– 392 с.
192. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. – М.: Вильямс, 2016. – 912 с.
193. Мейерс С. Эффективный и современный C++. М.: Вильямс, 2016.– 304 с.
194. Stroustrup B. Programming: Principles and Practice Using C++ (2nd Edition). Addison-Wesley Professional, 2014. – 1312 p.
195. Резанова В.Г. Математичне моделювання та компютерна візуалізація процесу специфічного волокно утворення // К.: Вісник КНУТД. - № 4, 2017. - с. 19-26
196. Фленов М. Библия программиста (Delphi), 3-е издание С-Пб.: БХВ-Петербург, 2012 – 688 с.
197. Культин Н. Delphi в примерах (3-е издание). С-Пб.: БХВ-Петербург, 2012. – 288с. 46.
198. Полимерные смеси. Т. 1: Систематика / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Баклелла. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева. СПб: Научные основы и технологии. – 2009. – 618 с.
199. Han C.D. Multiphasa flow in polymer processing. – New York.: Academic Press. – 1981. – 459 P.
200. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимером. М.: Химия. – 1977. – 438 с.
201. Цебренько М.В. О температурно-композиционной суперпозиции вязкости расплавов смесей полимеров по скорости сдвига // Высокомолекул. соедин. – 1986. – Т. А 28, № 6. – С. 1145-1150.

202. Резанова В.Г., Цебрєнко М.В. Закономірності одержання поліпропіленових мікрволокон із компатибілізованих сумішей полімерів // Хімічна промисловість України. – 2003.- №2.- С.23-27.185.

203. Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., Nikolaeva A.P., Tsebrenko I.A., Lazar I.A. Effect of Sodium-Oleate Additions on the Morphology of Polypropylene-Copolyamide Blends // Polym. Eng. and Sci., 1999, V. 39, №6, P.1014-1021.

204. Резанова В.Г. Композиційна суперпозиція в'язкості по швидкості зсуву у розплавах компатибілізованих сумішей поліпропілен/співполіамід // Вісник КНУТД, 2011, №1, С.74-77.

205. Rezanova N.M., Kartel M.T., Sementsov Yu.I., Prikhod'ko G.P., Melnik I.A., Tsebrenko M.V.. Rheological Properties of Molten Mixtures Polypropylene/Copolyamide/CNT // Хімія і фізика поверхні. – 2011. – Т.2, №4. – С. 451-456.

206. Резанова В.Г., Резанова Н.М. Розробка програмного забезпечення для визначення реологічних характеристик розплавів полімерів // Вісник Хмельницького національного університету. - № 5, 2018. - с. 21-25

207. Осипов Д. Л. Delphi. Программирование для Windows, OS X, iOS и Android // СПб.: БХВ-Петербург, - 2014. – 464 с.

208. Пестриков В., Маслобоев А. Delphi на примерах // СПб.: БХВ-Петербург, 2012 – 496 с.

209. Резанова В.Г., Резанова Н.М., Коршун А.В. Дослідження морфології сумішей полімерів з використанням розробленого програмного забезпечення // Вісник КНУТД – 2017. – №2. – С.120–127.

210. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. – М.: Наука. – 1970. – 104 с.

211. Дементьев Д.Ф., Жданов М.А., Кирсанов А.Н.

Применение математической статистики в нефтегазопромышленной геологии. – М.: Недра. – 1977. – 255 с.

212. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 328 с.

213. Цебренко М.В., Резанова Н.М., Мельник І.А., Резанова В.Г., Вільцанюк О.А., Хуторянський М.О. Нанонаповнені поліпропіленові мононитки // Вісник КНУТД. – 2012. – №4. – С 93-97.

214. Rezanova V.G., Shchotkina V.I., Tsebrenko M.V. Planning the experiment and optimization of the content of nanoaddition in polypropylene monothreads // Вісник КНУТД. – 2014. – № 2. – С. 42-47.

215. Резанова В.Г. Дослідження властивостей чотирикомпонентних систем методом математичного моделювання // Вісник КНУТД. – 2014. – № 3. – С. 113-120.

216. Васильев Ф. П. Методы оптимизации – М.: Факториал Пресс, 2002. – 415 с.

217. Резанова В.Г. Перетворення задачі оптимізації при дослідженні чотирикомпонентних сумішей полімерів / К.: Вісник КНУТД. – 2016. – №2 . – С. 40-47.

218. Федунец Н.И., Черников Ю.Г. Методы оптимизации. – М.: Горное образование, 2009. – 375 с.

219. Резанова В.Г. Оптимізація складу чотирикомпонентних сумішей полімерів із застосуванням методу штрафних функцій Оптимізація методом штрафних функцій // К.: Вісник КНУТД. – 2016. – №3 . – С. 59-67.

ЛІСТИНГ ПРОГРАМ

1. Основні процедури та функції для розрахунків за математичною моделлю деформації полімерної краплі в потоці

```

Unit1
procedure FuncTeta(CurrT,CurrTeta,CurrQ:real;Var FTeta:real);
var l3:real;
begin
  if CurrQ>0 then begin
    lambda3(CurrQ, l3);
    FTeta:=(-3/4)*d{CurrQ}*l3*sin(2*CurrTeta);
  end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure FuncQ(CurrT,CurrTeta,CurrQ:real;Var FQ:real);
var l1,l2,l3:real;
begin
  if CurrQ>0 then begin
    lambda1(CurrQ, l1);
    lambda2(CurrQ, l2);
    lambda3(CurrQ, l3);
    FQ:=(3/2)*CurrQ*(1+(d{CurrQ}/2)*(l2*R0*R0*power(CurrQ,4/3)
+l3)
*(2-3*sin(CurrTeta)*sin(CurrTeta)));
  end;
end;

procedure lambda1(CurrQ:real;Var Fll:real);
var a,b,M,
  alfa0,beta0,alfa0_,beta0_,alfa0__,beta0__:real;
begin
  if CurrQ>0 then begin

```

```

b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
FIalfa0(CurrQ,alfa0);
FIbeta0(CurrQ,beta0);
FIbeta0_(CurrQ,beta0_);
FIalfa0_(CurrQ,alfa0_);
FIbeta0__(CurrQ,beta0__);
FIalfa0__(CurrQ,alfa0__);
M:=4/(a*Sqr(b)*(2+3*a*Sqr(b)*(eta/mu)*beta0__))*
(
5/(6*(alfa0+2*beta0-2*beta0_*(Sqr(a)+Sqr(b))))-
( (100*beta0_*Sqr(a)*(2*beta0_*Sqr(a)-alfa0-2*beta0)/
((alfa0+2*beta0)*(alfa0+2*beta0-2*beta0_*(Sqr(a)+Sqr(b)))) ))*
(
1/(24*a*beta0)-1/(2*Sqr(beta0_)*Sqr(a)-(alfa0+2*beta0))
)
);
FI1:=(
(-2*a*Sqr(b)*beta0__*G*(a/A0*(1-q0/CurrQ)) )
/
(mu*(2+3*a*Sqr(b)*beta0__*(eta/mu)) )
)*(1-M*Fr);
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure lambda2(CurrQ:real;Var FI2:real);
var a,b,pr1,pr2,M,N,
alfa0,beta0,alfa0_,beta0_,alfa0__,beta0__:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
FIalfa0(CurrQ,alfa0);
FIbeta0(CurrQ,beta0);
FIbeta0_(CurrQ,beta0_);
FIalfa0_(CurrQ,alfa0_);

```

```

FIbeta0__(CurrQ,beta0__);
FIalfa0__(CurrQ,alfa0__);
M:=4/(a*Sqr(b)*(2+3*a*Sqr(b)*(eta/mu)*beta0__))*
(
5/(6*(alfa0+2*beta0-2*beta0_*(Sqr(a)+Sqr(b))))-
( (100*beta0_*Sqr(a)*(2*beta0_*Sqr(a)-alfa0-2*beta0)/
((alfa0+2*beta0)*(alfa0+2*beta0-2*beta0_*(Sqr(a)+Sqr(b)))) )*)
(
1/(24*a*beta0)-1/(2*Sqr(beta0_)*Sqr(a)-(alfa0+2*beta0))
)
);
N:=(4/(a*Sqr(b)))* (
10/(18*beta0__)+5*beta0__/(8*Sqr(Sqr(b))*Sqr(alfa0__))-
(10*(beta0__-alfa0__)*(2*Sqr(b)*alfa0_+3*beta0__)/
(72*Sqr(Sqr(b))*Sqr(alfa0_))
);
Bb:=Sqr(a)*alfa0+sqr(b)*beta0;
pr1:=Sqr(a)+Sqr(b);
pr2:=Sqr(a)-Sqr(b);
FI2:=(2+(N-2*M)*Fr)/(Sqr(a)*(2+3*a*Sqr(b)*beta0_*(eta/mu)))
-
(pr2+((15*pr2*(alfa0+beta0)+4*pr1*(beta0-
alfa0))/(6*a*Sqr(b)*beta0_*Bb))*Fr)
/
(pr1+((15*Sqr(pr2)+4*Sqr(pr1))/(6*a*Sqr(b)*Bb))*Fr);
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure lambda3(CurrQ:real;Var FI3:real);
var a,b,pr1,pr2,alfa0,beta0,alfa0_,beta0_,alfa0__,beta0__:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
FIalfa0(CurrQ,alfa0);
FIbeta0(CurrQ,beta0);

```

```

FIbeta0_(CurrQ,beta0_);
Bb:=Sqr(a)*alfa0+sqr(b)*beta0;
pr1:=Sqr(a)+Sqr(b);
pr2:=Sqr(a)-Sqr(b);
Fl3:=(pr2+((15*pr2*(alfa0+beta0)+4*pr1*(beta0-
alfa0))/(6*a*Sqr(b)*beta0_*Bb))*Fr)
/
(pr1+((15*Sqr(pr2)+4*Sqr(pr1))/(6*a*Sqr(b)*Bb))*Fr);
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

```

```

procedure M_Runge_Kutta(CurrT,CurrTeta,CurrQ,h:real;Var
Yk1,Zk1:real);
var k1,k2,k3,k4,
    m1,m2,m3,m4,
    FQ,FTeta:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
FuncQ(CurrT,CurrTeta,CurrQ,FQ);
FuncTeta(CurrT,CurrTeta,CurrQ,FTeta);
k1:=FTeta*h;
m1:=FQ*h;
FuncQ(CurrT+h/2,CurrTeta+k1/2,CurrQ+m1/2,FQ);
FuncTeta(CurrT+h/2,CurrTeta+k1/2,CurrQ+m1/2,FTeta);
k2:=FTeta*h;
m2:=FQ*h;
FuncQ(CurrT+h/2,CurrTeta+k2/2,CurrQ+m2/2,FQ);
FuncTeta(CurrT+h/2,CurrTeta+k2/2,CurrQ+m2/2,FTeta);
k3:=FTeta*h;
m3:=FQ*h;
FuncQ(CurrT+h,CurrTeta+k3,CurrQ+m3,FQ);
FuncTeta(CurrT+h,CurrTeta+k3,CurrQ+m3,FTeta);
k4:=FTeta*h;
m4:=FQ*h;
Yk1:=CurrTeta+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4);
Zk1:=CurrQ+(1/6)*(m1+2*m2+2*m3+m4);

```



```

End;
end;
//          alfa and beta calculation
procedure FPalfa0(CurrQ:real;Var Falfa0:real);
var b,Ab,a:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
if CurrQ>1.01 then
begin
Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
/(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
Falfa0:=(2-2*Ab)/(a*b*b);
end
else
if CurrQ<0.99 then
begin
Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
(3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
Falfa0:=(2-2*Ab)/(a*b*b);
end
else
Falfa0:=2/(3*a*a*a);
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure FPalfa0_(CurrQ:real;Var Falfa0_:real);
var b,a,Ab:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
if CurrQ>1.01 then

```

```

begin
  Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
  /(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
  Falfa0_:=((2*CurrQ*CurrQ-3*Ab)/(4*(CurrQ*CurrQ-
1)*(a*b*b*b*b)));
  end
else
if CurrQ<0.99 then
begin
  Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
(3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
  Falfa0_:=((2*CurrQ*CurrQ-3*Ab)/(4*(CurrQ*CurrQ-
1)*(a*b*b*b*b)));
  end
else
  Falfa0_:=2/(5*a*a*a*a*a);
  end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!!!');
end;

```

```

procedure FPalfa0__(CurrQ:real;Var Falfa0__:real);
var b,a,Ab:real;
begin
  if CurrQ>0 then begin
    b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
    a:=R0*power(CurrQ,2/3);
    if CurrQ>1.01 then
      begin
        Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
        /(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
        Falfa0__:=(((4*CurrQ*CurrQ-1)*Ab-2*CurrQ*CurrQ)
        /(4*(CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b*b)));
      end
    else

```

```

if CurrQ<0.99 then
  begin
    Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
    (3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
    Falfa0__:=((4*CurrQ*CurrQ-1)*Ab-
2*CurrQ*CurrQ)/(4*(CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b));
    end
else
  Falfa0__:=4/(15*a*a*a);
  end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

```

```

procedure FPbeta0(CurrQ:real;Var Fbeta0:real);
var b,a,Ab:real;
begin
  if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
if CurrQ>1.01 then
  begin
    Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
/(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
    Fbeta0:=Ab/(a*b*b);
    end
  else
  if CurrQ<0.99 then
    begin
      Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
      (3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
      Fbeta0:=Ab/(a*b*b);
      end
    else
      Fbeta0:=2/(3*a*a*a);

```

```

end
else Form1.Memo3.Lines.Add();
end;

procedure FPbeta0_(CurrQ:real;Var Fbeta0_:real);
var b,a,Ab:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
  b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
  a:=R0*power(CurrQ,2/3);
  if CurrQ>1.01 then
    begin
      Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
/(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
      Fbeta0_:=(3*Ab-2)/((CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b*b*b));
    end
  else
    if CurrQ<0.99 then
      begin
        Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
(3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
        Fbeta0_:=(3*Ab-2)/((CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b*b*b));
      end
    else
      Fbeta0_:=2/(5*a*a*a*a*a);
    end
  else Form1.Memo3.Lines.Add(!);
end;

procedure FPbeta0__(CurrQ:real;Var Fbeta0__:real);
var b,a,Ab:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
  b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
  a:=R0*power(CurrQ,2/3);
  if CurrQ>1.01 then

```

```

begin
  Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)-
(CurrQ*ln(CurrQ+sqrt(CurrQ*CurrQ-1)))
  /(power(CurrQ*CurrQ-1,3/2));
  Fbeta0__:=(2*CurrQ*CurrQ-(2*CurrQ*CurrQ+1)*Ab)/
  ((CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b));
end
else
if CurrQ<0.99 then
begin
  Ab:=CurrQ*CurrQ/(CurrQ*CurrQ-1)+(CurrQ/power(1-
CurrQ*CurrQ,3/2))*
  (3.1415/2-ArcTan(CurrQ/sqrt(1-CurrQ*CurrQ)));
  Fbeta0__:=(2*CurrQ*CurrQ-(2*CurrQ*CurrQ+1)*Ab)/
  ((CurrQ*CurrQ-1)*(a*b*b));
end
else
  Fbeta0__:=4/(15*a*a*a);
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

//          alfa and beta calculation by integrals
procedure FIalfa0(CurrQ:real;Var FIalfa0:real);
var ni,mi,i:integer;
    hi,delta,c,b,a,
    nizgr,verhgr,
    f0,fni,fk1,fk2,
    lambda,Sum:real;
begin
if CurrQ>0 then begin

b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
c:=b;
nizgr:=0;
Sum:=0;

```

```

verhgr:=10;
mi:=100;
ni:=2*mi;
hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
lambda:=nizgr;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
f0:=1/((a*a+lambda)*delta);
// f0:=1/(1+lambda);
Sum:=Sum+f0;
for i:=1 to mi do
begin
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk1:=1/((a*a+lambda)*delta);
fk1:=1/(1+lambda);
Sum:=Sum+4*fk1;
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk2:=1/((a*a+lambda)*delta);
//fk2:=1/(1+lambda);
if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
else Sum:=Sum+2*fk2;
end;
FIalfa0:=Sum*hi/3;
end
else Form1.Memo3.Lines.Add(!);
end;

procedure FIalfa0_(CurrQ:real;Var FIalfa0_:real);
var ni,mi,i:integer;
hi,delta,c,b,a,
nizgr,verhgr,
f0,fni,fk1,fk2,
lambda,Sum:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);

```

```

c:=b;
nizgr:=0;
Sum:=0;
verhgr:=10;
mi:=100;
ni:=2*mi;
hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
lambda:=nizgr;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
f0:=1/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
Sum:=Sum+f0;
for i:=1 to mi do
begin
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk1:=1/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
Sum:=Sum+4*fk1;
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk2:=1/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
else Sum:=Sum+2*fk2;
end;
FIalfa0_:=Sum*hi/3;
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

```

```

procedure FIalfa0__(CurrQ:real;Var FIalfa0__:real);
var ni,mi,i:integer;
hi,delta,c,b,a,
nizgr,verhgr,
f0,fni,fk1,fk2,
lambda,Sum:real;
begin
if CurrQ>0 then begin
b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));

```

```

a:=R0*power(CurrQ,2/3);
c:=b;
nizgr:=0;
Sum:=0;
verhgr:=10;
mi:=100;
ni:=2*mi;
hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
lambda:=nizgr;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
f0:=lambda/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
Sum:=Sum+f0;
for i:=1 to mi do
begin
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk1:=lambda/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
Sum:=Sum+4*fk1;
lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
fk2:=lambda/((b*b+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
else Sum:=Sum+2*fk2;
end;
FIalfa0__:=Sum*hi/3;
end
else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure FIBeta0(CurrQ:real;Var FIBeta0:real);
var ni,mi,i:integer;
hi,delta,c,b,a,
nizgr,verhgr,
f0,fni,fk1,fk2,
lambda,Sum:real;
begin
if CurrQ>0 then begin

```



```

    b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
    a:=R0*power(CurrQ,2/3);
    c:=b;
    nizgr:=0;
    Sum:=0;
    verhgr:=10;
    mi:=100;
    ni:=2*mi;
    hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
    lambda:=nizgr;
    delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
    f0:=1/((b*b+lambda)*delta);
    Sum:=Sum+f0;
    for i:=1 to mi do
        begin
            lambda:=lambda+hi;
            delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
            fk1:=1/((b*b+lambda)*delta);
            Sum:=Sum+4*fk1;
            lambda:=lambda+hi;
            delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
            fk2:=1/((b*b+lambda)*delta);
            if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
                else Sum:=Sum+2*fk2;
        end;
    FIbeta0:=Sum*hi/3;
    end
    else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure FIbeta0_(CurrQ:real;Var FIbeta0_:real);
var ni,mi,i:integer;
    hi,delta,c,b,a,
    nizgr,verhgr,
    f0,fni,fk1,fk2,
    lambda,Sum:real;
begin

```

```

if CurrQ>0 then begin
  b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
  a:=R0*power(CurrQ,2/3);
  c:=b;
  nizgr:=0;
  Sum:=0;
  verhgr:=10;
  mi:=100;
  ni:=2*mi;
  hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
  lambda:=nizgr;
  delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
  f0:=1/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
  Sum:=Sum+f0;
  for i:=1 to mi do
    begin
      lambda:=lambda+hi;
      delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
      fk1:=1/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
      Sum:=Sum+4*fk1;
      lambda:=lambda+hi;
      delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
      fk2:=1/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
      if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
        else Sum:=Sum+2*fk2;
    end;
  F1beta0_:=Sum*hi/3;
  end
  else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure F1beta0__(CurrQ:real;Var F1beta0__:real);
var ni,mi,i:integer;
  hi,delta,c,b,a,
  nizgr,verhgr,
  f0,fni,fk1,fk2,
  lambda,Sum:real;

```

```

begin
if CurrQ>0 then begin
  b:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a:=R0*power(CurrQ,2/3);
c:=b;
nizgr:=0;
Sum:=0;
{ verhgr:=100;
mi:=10000;}
verhgr:=10;
mi:=1000;
ni:=2*mi;
hi:=(verhgr-nizgr)/ni;
lambda:=nizgr;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));

f0:=lambda/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
Sum:=Sum+f0;
for i:=1 to mi do
  begin
    lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
    fk1:=lambda/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
    Sum:=Sum+4*fk1;
    lambda:=lambda+hi;
delta:=Sqrt((a*a+lambda)*(b*b+lambda)*(c*c+lambda));
    fk2:=lambda/((a*a+lambda)*(c*c+lambda)*delta);
    if lambda=verhgr then Sum:=Sum+fk2
      else Sum:=Sum+2*fk2;

  end;
  FIbeta0__:=Sum*hi/3;
  end
  else Form1.Memo3.Lines.Add('Chastitsa vyvernulas
naiznanku!!!!');
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var i:integer;

```

```

k:real;
begin
Form1.Button2.Visible:=False;
eta:=830;
Form1.Edit3.Text:=FloatToStr(eta);
mu:=790;
Form1.Edit2.Text:=FloatToStr(mu);
Form1.Edit9.Text:=FloatToStr(eta/mu);
d_:=0.0000069;
Form1.Edit11.Text:=FloatToStr(d_);
Fr:=0.306;
Form1.Edit4.Text:=FloatToStr(Fr);
R0:=0.000055;
R0_3:=R0*R0*R0;
V:=(4/3)*3.1415*R0*R0*R0;
Form1.Edit1.Text:=FloatToStr(V);
Form1.Edit12.Text:=FloatToStr(R0);
T0:=0;
CurrT:=T0;
Teta0:=0.7 ;
CurrTeta:=Teta0;
Form1.Edit6.Text:=FloatToStr(Teta0);
Q0:=1.000001;
CurrQ:=Q0;
Form1.Edit5.Text:=FloatToStr(Q0);
Sigma:=2.6;
K:=0.1482000e8;
G:=(Sigma*K/R0)*(power(CurrQ,2/3)/(1-Q0/(CurrQ+0.0000001)));
Form1.Edit7.Text:=FloatToStr(G);
b0:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
A0:=R0*power(CurrQ,2/3);
h:=0.0000000004;
Form1.Edit8.Text:=FloatToStr(h);
d:=1.08;
Form1.Edit10.Text:=FloatToStr(d);
Height1:=0.01;
for i:=0 to 100 do
begin

```

```

    k:=i*3*10e-3;
    L:=((40*10e-5/5.5)/d)*(exp(d*k)+1);
    Form1.Memo5.Lines.Add(FloatToStr(L));
end;
end;

procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
for i:=1 to 5 do
    begin
    M_Runge_Kutta(CurrT,CurrTeta,CurrQ,h, Yk1,Zk1);
    CurrTeta:=Yk1;
    CurrQ:=Zk1;
    Form1.Memo1.Lines.Add(FloatToStr(CurrT));
    Form1.Memo2.Lines.Add(FloatToStr(CurrTeta));
    Form1.Memo3.Lines.Add(FloatToStr(CurrQ));
    CurrT:=CurrT+h;
    end;
Aex:=Sqrt(R0_3/d_);
Qex:=Aex/d_;
Form1.Memo4.Lines.Add(FloatToStr(Qex));
end;

procedure TForm1.Button7Click(Sender: TObject);
begin
    Fr:=StrToFloat(Edit4.Text);
    eta:=StrToFloat(Edit3.Text);
    mu:=StrToFloat(Edit2.Text);
    Form1.Edit9 .Text:=FloatToStr(eta/mu);
R0:=StrToFloat(Edit12.Text);
R0_3:=R0*R0*R0;
V:=(4/3)*3.1415*R0_3;
Form1.Edit1.Text:=FloatToStr(V);
d:=StrToFloat(Edit10.Text);
d_:=StrToFloat(Edit11.Text);
G:=StrToFloat(Edit7.Text);
Teta0:=StrToFloat(Edit6.Text);

```

```
CurrTeta:=Teta0;
h:=StrToFloat(Edit8.Text);
Q0:=StrToFloat(Edit5.Text);
CurrQ:=Q0;
b0:=R0*power(CurrQ,(-1/3));
a0:=R0*power(CurrQ,2/3);
end;
end.
```

2. Основні процедури та функції для перевірки адекватності математичної моделі формування мікрофібрилярної структури

```
int n,m,p,nm,*ni;
float **X, *K;
float *OFR(float **X, float *K, int n)
{
    float *ofr;
    ofr = new float [n];
    for(int i = 0; i < n; i++)
    {
        ofr[i] =
K[0]*X[i][0]+K[1]*X[i][1]+K[2]*X[i][2]+K[3]*X[i][0]*X[i][1]
+K[4]*X[i][0]*X[i][2]+K[5]*X[i][1]*X[i][2]+K[6]*X[i][0]*X[i][1]
*X[i][2];
    }
    return ofr;
};
```

```
float **Y;
```

```
float **read_y(char *file_y)
{
    FILE *input=fopen(file_y,"rt");
    float **Y;
    Y=new float *[n];
    for (int i=0;i<n;i++)
    {
        Y[i]=new float[ni[i]];
    }
    for (int i=0;i<n;i++)
    {
        for (int j=0;j<ni[i];j++)
        {
            fscanf(input,"%f",&Y[i][j]);
        }
    }
}
```

```

    }
  }
  fclose(input);
  return Y;
}

```

```

float *SR(float **Y, int *ny, int n)
{
  float *ysr;
  ysr = new float [n];
  for(int i = 0; i < n; i++)
  {
    for(int j = 0; j < ny[i]; j++)
    {
      ysr[i] += Y[i][j]/ny[i];
    }
  }
  return ysr;
};

```

```

float S12(float *Ofr, float *Ysr, float **Y,
          int *ny, int n, int m, int p)
{
  float S1 = 0;

  for(int i = 0; i < n; i++)
  {
    S1 += (ny[i]*pow((Ofr[i] - Ysr[i]), 2)) / (m - p);
  }
  float S2 = 0;

  for(int i = 0; i < n; i++)
  {
    for(int j = 0; j < ni[i]; j++)
    {
      S2 += (pow((Y[i][j] - Ysr[i]), 2)) / (n - m);
    }
  }
}

```



```

float S = S1 / S2;
return S;
};

void __fastcall TForm1::Button1Click(TObject *Sender)
{
FILE *input=fopen("vvod_file_o_x.txt","rt");
fscanf(input,"%d", &m);
fscanf(input,"%d", &n);
fscanf(input,"%d", &p);
if (m>n) nm=m; else nm=n;
ni=new int[nm];
for (int i=0;i<nm;i++)
{
fscanf(input,"%d",&ni[i]);
}
X=new float *[n];
for (int i=0;i<n;i++)
{
X[i]=new float[3];
}
for (int i=0;i<n;i++)
{
for (int j=0;j<3;j++)
{
fscanf(input,"%f",&X[i][j]);
Memo1->Text=Memo1->Text+FloatToStrF(X[i][j], ffFixed, 6, 5)
+ " ";
}
Memo1->Lines->Add("");
}
fclose(input);

float **MatrPlan;
MatrPlan = new float *[n];
for (int i = 0; i < n; i++){
MatrPlan[i] = new float [p];
}

```

```

for (int i = 0; i < n; i++)
{
for (int j = 0; j < p; j++)
{
MatrPlan[i][0] = X[i][0];
MatrPlan[i][1] = X[i][1];
MatrPlan[i][2] = X[i][2];
MatrPlan[i][3] = X[i][0] * X[i][1];
MatrPlan[i][4] = X[i][0] * X[i][2];
MatrPlan[i][5] = X[i][1] * X[i][2];
MatrPlan[i][6] = X[i][0] * X[i][1] * X[i][2];
Memo3->Text=Memo3->Text+FloatToStrF(MatrPlan[i][j],
ffFixed, 6, 5) + " ";
}
Memo3->Lines->Add("");
}
FILE *input1=fopen("vvod_file_koef.txt","rt");
K=new float [p];
for (int i=0;i<p;i++)
{
fscanf(input1,"%f",&K[i]);
}
fclose(input1);
float *Ofr;
Ofr = new float [n];
for (int i = 0; i < n; i++)
{
Ofr = OFR(X, K, n);
Memo5->Text=Memo5->Text+FloatToStrF((Ofr[i]), ffFixed, 6, 5);
Memo5->Lines->Add("");
};
Y=new float *[n];
for (int i=0;i<n;i++)
{
Y[i]=new float[ni[i]];
}
Y=read_y("vvod_file_y.txt");
for (int i=0;i<n;i++)

```

```

{
  for (int j=0;j<ni[i];j++)
  {
    Memo2->Text=Memo2->Text+FloatToStrF(Y[i][j], ffFixed, 6, 5)
+ " ";
  }
  Memo2->Lines->Add("");
}

```

```

float *Ysr;
Ysr = new float [n];
Ysr = SR(Y, ni, n);
for (int i = 0; i < n; i++)
{
  Memo6->Text=Memo6->Text+FloatToStrF(Ysr[i], ffFixed, 6, 5);
  Memo6->Lines->Add("");
};
float S;
S = S12(Ofr, Ysr, Y, ni, n, m, p);
Memo7->Text=Memo7->Text+FloatToStrF(S, ffFixed, 6, 5);
}

```

3. Основні процедури та функції для візуалізації деформації полімерної краплі в потоці

```
MatModelOfFormatingFiber::MatModelOfFormatingFiber()
{
    eta = 830; mu = 790;
    d_ = 0.0000069;      Fr = 0.306;
    R0 = 0.000055; R0_3 = R0 * R0 * R0;
    V = (4.0 / 3.0) * 3.1415 * R0 * R0 * R0;
    T0 = 0; CurrT = T0;
    Teta0 = 0.7; CurrTeta = Teta0;
    q0 = 1.000001; CurrQ = q0;
    Sigma = 2.6; K = 0.1482000e8;
    G = (Sigma*K / R0)*(pow(CurrQ, 2 / 3) / (1 - q0 / (CurrQ +
0.0000001))));
    B0 = R0 * pow(CurrQ, (-1 / 3));
    A0 = R0 * pow(CurrQ, 2 / 3);
    h = 0.0000000004; d = 1.08;
    double k; Height1 = 0.01;
    for (int i = 0; i < 100; i++)
    {
        k = double(i) * 3.0 * 10e-03;
        L = ((40.0 * 10e-05 / 5.5) / d) * (exp(d * k) + 1.0);
        sourceDate.L[i] = L;
    }
    funckOfModel = FunckOfModel(R0, d, eta, mu, G, A0, q0,
Fr);
}

SourceDate MatModelOfFormatingFiber::GetSourceDate()
{
    sourceDate.q0 = q0;
    sourceDate.Teta0 = Teta0;
    sourceDate.Fr = Fr;
    sourceDate.R0 = R0;
    sourceDate.d_ = d_;
    sourceDate.h = h;
}
```

```

    sourceDate.mu = mu;
    sourceDate.G = G;
    sourceDate.d = d;
    sourceDate.eta = eta;
    sourceDate.V = V;
    return sourceDate;
}

```

```

void MatModelOfFormatingFiber::RungeKutty()

```

```

{
    double k1, k2, k3, k4,
           m1, m2, m3, m4,
           FQ, FTeta;
    for (int i = 0; i < 5; i++)
    {
        if (CurrQ > 0)
        {
            FQ = funckOfModel.FunckQ(CurrT,
CurrTeta, CurrQ);
            FTeta = funckOfModel.FunckTeta(CurrT,
CurrTeta, CurrQ);
            k1 = FTeta * h;
            m1 = FQ * h;
            FQ = funckOfModel.FunckQ(CurrT + h /
2.0, CurrTeta + k1 / 2.0, CurrQ + m1 / 2.0);
            FTeta = funckOfModel.FunckTeta(CurrT +
h / 2.0, CurrTeta + k1 / 2.0, CurrQ + m1 / 2.0);
            k2 = FTeta * h;
            m2 = FQ * h;
            FQ = funckOfModel.FunckQ(CurrT + h /
2.0, CurrTeta + k2 / 2.0, CurrQ + m2 / 2.0);
            FTeta = funckOfModel.FunckTeta(CurrT +
h / 2.0, CurrTeta + k2 / 2.0, CurrQ + m2 / 2.0);
            k3 = FTeta * h;
            m3 = FQ * h;

```

```

        FQ = funcOfModel.FuncQ(CurrT + h,
CurrTeta + k3, CurrQ + m3);
        FTeta = funcOfModel.FuncTeta(CurrT +
h, CurrTeta + k3, CurrQ + m3);
        k4 = FTeta * h;
        m4 = FQ * h;

        CurrTeta = CurrTeta + (1.0 / 6.0) * (k1 + 2.0
* k2 + 2.0 * k3 + k4);
        CurrQ = CurrQ + (1.0 / 6.0) * (m1 + 2.0 *
m2 + 2.0 * m3 + m4);
        calcResult.t[i] = CurrT;
        calcResult.Teta[i] = CurrTeta;
        calcResult.Q[i] = CurrQ;
        CurrT = CurrT + h;
    }
    else
    {
        MessageBox(NULL, L"The particle have
turned inside out!!!", L"Warning", NULL);
    }
}
}

```

```

void MatModelOfFormatingFiber::SetNewDate(SourceDate
NewDate)

```

```

{
    q0 = sourceDate.q0;
    Teta0 = sourceDate.Teta0;
    Fr = sourceDate.Fr;
    R0 = sourceDate.R0;
    d_ = sourceDate.d_;
    h = sourceDate.h;
    mu = sourceDate.mu;
    G = sourceDate.G;
    d = sourceDate.d;
    eta = sourceDate.eta;
    V = sourceDate.V;
}

```

```
}
```

```
CalcResult MatModelOfFormatingFiber::GetResultOfProccesing()
```

```
{  
    RungeKutty();  
    return calcResult;  
}
```

```
MatModelOfFormatingFiber matModel;
```

```
LRESULT CALLBACK WndProc(HWND, UINT, WPARAM,  
LPARAM);
```

```
int WINAPI WinMain(HINSTANCE hInstance, HINSTANCE  
hPrevInstance, LPSTR lpCmdLine, int nCmdShow)
```

```
{  
    WNDCLASSEX wcex;  
    wcex.cbSize = sizeof(WNDCLASSEX);  
    wcex.style = CS_HREDRAW | CS_VREDRAW;  
    wcex.lpfWndProc = WndProc;  
    wcex.cbClsExtra = 0;  
    wcex.cbWndExtra = 0;  
    wcex.hInstance = hInstance;  
    wcex.hIcon = LoadIcon(hInstance,  
MAKEINTRESOURCE(IDI_APPLICATION));  
    wcex.hCursor = LoadCursor(NULL, IDC_ARROW);  
    wcex.hbrBackground = (HBRUSH)(COLOR_WINDOW);  
    wcex.lpszMenuName = NULL;  
    wcex.lpszClassName = szWindowClass;  
    wcex.hIconSm = LoadIcon(wcex.hInstance,  
MAKEINTRESOURCE(IDI_APPLICATION));  
    if (!RegisterClassEx(&wcex))  
    {  
        MessageBox(NULL, _T("Call to RegisterClassEx  
failed!"),  
                    _T("Win32 guided tour"), NULL);  
        return 1;  
    }  
    hInst = hInstance;
```

```

    HWND hWnd = CreateWindow(szWindowClass, szTitle,
WS_SYSMENU | WS_MINIMIZEBOX | WS_MAXIMIZE,
    CW_USEDEFAULT, CW_USEDEFAULT,
    1000, 545, NULL, NULL, hInstance, NULL);
    if (!hWnd)
    {
        MessageBox(NULL, _T("Call to CreateWindow
failed!"), _T("Win32 guided tour"),
            NULL);
        return 1;
    }

    label1 = CreateWindow(L"static", L"Source data",
WS_VISIBLE | WS_CHILD, 220, 10, 100, 25, hWnd, NULL,
        hInstance, NULL);
    label2 = CreateWindow(L"static", L"Result data",
WS_VISIBLE | WS_CHILD, 700, 10, 100, 25, hWnd, NULL,
        hInstance, NULL);
    //label3 = CreateWindow(L"static", L"Information data",
WS_VISIBLE | WS_CHILD, 590, 10, 150, 25,
    //    hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label4 = CreateWindow(L"static", L"Amount of
deformation(Q0):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        10, 55, 230, 25, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label5 = CreateWindow(L"static", L"The angle of
Theta(Teta):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        10, 110, 200, 25, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label6 = CreateWindow(L"static", L"The concept of volume
for disperse phase(Fr):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        10, 165, 200, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label7 = CreateWindow(L"static", L"R0:", WS_VISIBLE |
WS_CHILD, 10, 240, 200, 25, hWnd, NULL,
        hInstance, NULL);
    label8 = CreateWindow(L"static", L"d_(b):", WS_VISIBLE |
WS_CHILD, 10, 295, 200, 25, hWnd, NULL,
        hInstance, NULL);
    label9 = CreateWindow(L"static", L"Step size(h):",
WS_VISIBLE | WS_CHILD, 10, 350, 200, 25, hWnd, NULL,

```



```

        hInstance, NULL);
    label10 = CreateWindow(L"static", L"The volume of
polymer(V):", WS_VISIBLE | WS_CHILD, 266, 240, 200, 45,
        hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label11 = CreateWindow(L"static", L"The module of
polymer(G):", WS_VISIBLE | WS_CHILD, 266, 55, 250, 25,
        hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label12 = CreateWindow(L"static", L"The intensity of
current(d):", WS_VISIBLE | WS_CHILD, 266, 110, 250, 25,
        hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label13 = CreateWindow(L"static", L"The viscosity of
disperse phase(eta):", WS_VISIBLE | WS_CHILD, 266,
        165, 200, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label14 = CreateWindow(L"static", L"The viscosity of
disperse environment(mu):", WS_VISIBLE | WS_CHILD, 10,
        405, 200, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label15 = CreateWindow(L"static", L"eta/mu:",
WS_VISIBLE | WS_CHILD, 266,
        315, 240, 25, hWnd, NULL, hInstance, NULL);

    label16 = CreateWindow(L"static", L"t(independent
variable):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        521, 55, 145, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label17 = CreateWindow(L"static", L"Teta(Calculated
value):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        671, 55, 145, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label18 = CreateWindow(L"static", L"Q(Calculated value):",
WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        821, 55, 145, 45, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label19 = CreateWindow(L"static", L"L(t):", WS_VISIBLE |
WS_CHILD,
        621, 240, 250, 25, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    label20 = CreateWindow(L"static", L"Q(experiment
value):", WS_VISIBLE | WS_CHILD,
        771, 240, 250, 25, hWnd, NULL, hInstance, NULL);
    edit13 = CreateWindow(L"edit", NULL, WS_VISIBLE |
WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,

```

```

        521, 100, 145, 105, hWnd, (HMENU)1, hInst,
NULL);
    edit14 = CreateWindow(L"edit", NULL, WS_VISIBLE |
WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        671, 100, 145, 105, hWnd, (HMENU)2, hInst,
NULL);
    edit15 = CreateWindow(L"edit", NULL, WS_VISIBLE |
WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        821, 100, 145, 105, hWnd, (HMENU)3, hInst,
NULL);

    button1 = CreateWindow(L"BUTTON", L"Real calc",
WS_VISIBLE | WS_CHILD | BS_PUSHBUTTON,
        526, 410, 100, 50, hWnd, (HMENU)1000, hInstance,
NULL);
    ShowWindow(hWnd, nCmdShow);
    UpdateWindow(hWnd);
    MSG msg;
    while (GetMessage(&msg, NULL, 0, 0))
    {
        TranslateMessage(&msg);
        DispatchMessage(&msg);
    }

    return (int)msg.lParam;
}

```

```

LRESULT CALLBACK WndProc(HWND hWnd, UINT message,
WPARAM wParam, LPARAM lParam)

```

```

{
    PAINTSTRUCT ps;
    HDC hdc;
    switch (message)
    {
    case WM_PAINT:
        POINT pt;
        hdc = BeginPaint(hWnd, &ps);
        HPEN hPen;

```

```

179));
    hPen = CreatePen(PS_SOLID, 1, RGB(179, 179,
HPEN hOldPen;
hOldPen = (HPEN)SelectObject(hdc, hPen);
MoveToEx(hdc, 260, 40, &pt);
LineTo(hdc, 260, 545);
MoveToEx(hdc, 516, 0, &pt);
LineTo(hdc, 516, 545);
MoveToEx(hdc, 0, 40, &pt);
LineTo(hdc, 1000, 40);
MoveToEx(hdc, 260, 380, &pt);
LineTo(hdc, 1000, 380);
SelectObject(hdc, hOldPen);
DeleteObject(hPen);

for (int i = 0; i < 361; i++)
{
    Ang = atan(tan(i * dAng) * A / B);
    double X = A * cos(Ang);
    double Y = B * sin(Ang);
    ArL[i] = sqrt(X * X + Y * Y);
}

for (int i = 0; i < 361; i++)
{
    Ang = (i - Slope) * dAng;
    ArPx[i] = (X0 + ArL[i] * cos(Ang));
    ArPy[i] = (Y0 - ArL[i] * sin(Ang));
}
for (int i = 0; i < 361; i++)
{
    SetPixel(hdc, ArPx[i], ArPy[i], RGB(0, 0,
0));
}
EndPaint(hWnd, &ps);
break;
case WM_DESTROY:
    PostQuitMessage(0);

```

```

        break;
    case WM_CREATE:
    {
        char buff[100];

        matModel = MatModelOfFormatingFiber();
        result = matModel.GetSourceDate();
        res = matModel.GetResultOfProccesing();
        edit1 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 80, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit2 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 135, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit3 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 210, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit4 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 265, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit5 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 320, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit6 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 375, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit7 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
        10, 450, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit8 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,

```

```

                266, 80, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit9 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
                266, 135, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit10 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
                266, 210, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit11 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
                266, 285, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit12 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER,
                266, 340, 245, 25, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit16 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER |
                ES_AUTOVSCROLL | WS_VSCROLL,
                521, 265, 220, 100, hWnd, NULL, hInst,
NULL);
        edit17 = CreateWindow(L"edit", NULL,
WS_VISIBLE | WS_CHILD | ES_MULTILINE | WS_BORDER |
                EM_SETSEL | EM_REPLACESEL, 746,
265, 220, 100, hWnd, NULL, hInst, NULL);
        sprintf(buff, "%f", result.q0);
        SetWindowTextA(edit1, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.Teta0);
        SetWindowTextA(edit2, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.Fr);
        SetWindowTextA(edit3, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.R0);
        SetWindowTextA(edit4, buff);
        sprintf(buff, "%.1e", result.d_);
        SetWindowTextA(edit5, buff);
        sprintf(buff, "%e", result.h);

```

```

        SetWindowTextA(edit6, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.mu);
        SetWindowTextA(edit7, buff);
        sprintf(buff, "%e", result.G);
        SetWindowTextA(edit8, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.d);
        SetWindowTextA(edit9, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.eta);
        SetWindowTextA(edit10, buff);
        sprintf(buff, "%e", result.V);
        SetWindowTextA(edit11, buff);
        sprintf(buff, "%f", result.eta / result.mu);
        SetWindowTextA(edit12, buff);
                int ndx =
GetWindowTextLength(edit16);
        SetFocus(edit16);
        for (int i = 99; i >= 0; i--)
        {
                SendMessage(edit16, EM_SETSEL,
(WPARAM)ndx, (LPARAM)ndx);
                sprintf(buff, "%f\n", result.L[i]);
                SendMessageA(edit16, EM_REPLACESEL,
0, (LPARAM)buff);
        }
        break;
}
case WM_COMMAND:
{
        if (wParam == 1000)
        {
                char buff[264];
                double Aex = sqrt(pow(result.R0, 3.0) /
result.d_) / result.d_;
                sprintf(buff, "%f", Aex);
                SetWindowTextA(edit17, buff);
                int ndx1 = GetWindowTextLength(edit13);
                int ndx2 = GetWindowTextLength(edit14);
                SetFocus(edit13);

```

```

        for (int i = 4; i >= 0; i--)
        {
            SendMessage(edit13, EM_SETSEL,
(WPARAM)ndx1, (LPARAM)ndx1);
            if (i != 4)
            {
                sprintf(buff, "%.1e\r\n",
res.t[i]);
            }
            else
            {
                sprintf(buff, "%.1e", res.t[i]);
            }
            SendMessageA(edit13,
EM_REPLACESEL, 0, (LPARAM)buff);
        }
        SetFocus(edit14);
        for (int i = 4; i >= 0; i--)
        {
            SendMessage(edit14, EM_SETSEL,
(WPARAM)ndx1, (LPARAM)ndx1);
            if (i != 4)
            {
                sprintf(buff, "%.9e\r\n",
res.Teta[i]);
            }
            else
            {
                sprintf(buff, "%.9e",
res.Teta[i]);
            }
            SendMessageA(edit14,
EM_REPLACESEL, 0, (LPARAM)buff);
        }

        SetFocus(edit15);
        for (int i = 4; i >= 0; i--)
        {

```

```

        SendMessage(edit15, EM_SETSEL,
(WPARAM)ndx1, (LPARAM)ndx1);
        if (i != 4)
        {
            sprintf(buff, "%.9e\r\n",
res.Q[i]);
        }
        else
        {
            sprintf(buff, "%.9e",
res.Q[i]);
        }
        SendMessageA(edit15,
EM_REPLACESEL, 0, (LPARAM)buff);
    }
    break;
}
default:
return DefWindowProc(hWnd, message, wParam,
lParam);
break;
}
return 0;
}

```


4. Основні процедури та функції для розрахунку та графічного відображення реологічних характеристик суміші полімерів

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var i:integer;
    q:string;
begin
for i:=0 to 10 do
    begin
        SdTcp[i]:=S[i]/Tcp[i]/1000;
        LgSdTcp[i]:=ln(SdTcp[i])/ln(10);
        Lg_D[i]:=LgK2+LgSdTcp[i];
    end;
for i:=0 to 9 do
    begin
        dLg_D[i]:=Lg_D[i]-Lg_D[i+1];
        dLgT[i]:=LgT[i]-LgT[i+1];
        N[i]:=dLg_D[i]/dLgT[i];
    end;
for i:=0 to 9 do
    begin
        LgD[i]:=ln(N[i]+3)/ln(10)+Lg_D[i];
        LgEta[i]:=LgT[i]-LgD[i];
        Eta[i]:=Power(10,LgEta[i]);
    end;
Form2.Show;
Form5.Hide;
    for i:=0 to 9 do
begin
    Form2.Memo1.Lines.add(IntToStr(i+1));
    q:=format('%*.*f',[8,7,SdTcp[i]]);
    Form2.Memo5.Lines.add(q);
    q:=format('%*.*f',[5,4,Lg_D[i]]);
    Form2.Memo6.Lines.add(q);
    q:=format('%*.*f',[5,4,N[i]]);
    Form2.Memo7.Lines.add(q);
```

```

q:=format('%*.*f',[2,1,Tcp[i]]);
Form2.Memo2.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[2,0,S[i]]);
Form2.Memo3.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgT[i]]);
Form2.Memo4.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgD[i]]);
Form2.Memo8.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgEta[i]]);
Form2.Memo9.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,1,Eta[i]]);
Form2.Memo10.Lines.add(q);
end;
end;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var i:integer;
    q:string;
begin
for i:=0 to kd-1 do
begin
SdTcp[i]:=S[i]/Tcp[i]/1000;
LgSdTcp[i]:=ln(SdTcp[i])/ln(10);
Lg_D[i]:=LgK2+LgSdTcp[i];
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
dLg_D[i]:=Lg_D[i]-Lg_D[i+1];
dLgT[i]:=LgT[i]-LgT[i+1];
N[i]:=dLg_D[i]/dLgT[i];
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
LgD[i]:=ln(N[i]+3)/ln(10)+Lg_D[i];
LgEta[i]:=LgT[i]-LgD[i];
Eta[i]:=Power(10,LgEta[i]);
end;
end;
Form2.Show;

```

```

Form5.Hide;
  for i:=0 to kd-2 do
begin
  Form2.Memo1.Lines.add(IntToStr(i+1));
  q:=format('%*.*f',[8,7,SdTcp[i]]);
  Form2.Memo5.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,Lg_D[i]]);
  Form2.Memo6.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,N[i]]);
  Form2.Memo7.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[2,1,Tcp[i]]);
  Form2.Memo2.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[2,0,S[i]]);
  Form2.Memo3.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,LgT[i]]);
  Form2.Memo4.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,LgD[i]]);
  Form2.Memo8.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,LgEta[i]]);
  Form2.Memo9.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,1,Eta[i]]);
  Form2.Memo10.Lines.add(q);
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
  LgD2[i]:=ln(N2[i]+3)/ln(10)+Lg_D2[i];
  dLgD[i]:=LgD[i]-LgD[i+1];
  LgEta2[i]:=LgT2[i]-LgD2[i];
  Eta2[i]:=Power(10,LgEta2[i]);
end;
end;

procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
begin
  kd:=StrToInt(Edit34.Text);
end;

procedure vvod(c:STRING; var F_Tcp,F_S,F_LgT:TS );

```

```

var f:textfile;
i,j:integer;
begin
  assignfile(f,c);
  reset(f);
  readln(f,kd);
  for i:=0 to kd-1 do
  begin
    read(f,F_Tcp[i]);
    read(f,F_S[i]);
    read(f,F_LgT[i]);
    readln(f);
  end;
end;

```

```

procedure TForm1.Button7Click(Sender: TObject);
var f:textfile;
i,j:integer;
begin
  assignfile(f,'inp.txt');
  reset(f);
  readln(f,kd);
  for i:=0 to kd-1 do
  begin
    read(f,Tcp[i]);
    read(f,S[i]);
    read(f,LgT[i]);
    readln(f);
  end;
  closefile(f);}
Form6.Show;
end;
end.

```

```

Unit2
Procedure vivid(C:STRING;D:TS);
var f1:textfile;
i,j:integer;

```

```

begin
  assignfile(f1,C);
  append(f1);
  for i:=1 to kd-1 do
  begin
    write(f1,D[i]:0:4); //write(f1,');
    writeln(f1);
  end;
close(f1);
end;

procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
var i:integer;
    f2, f3,f4:textfile;
    q:string;
begin
  kNazhatiy:=kNazhatiy+1;
  Nr:=StrToInt(Edit21.Text);
  Form3.Show;
  Ncp1:=0;
  Ncp2:=0;
  for i:=0 to Nr-1 do
  begin
    Ncp1:=Ncp1+N[i];
  end;
  Ncp1:=Ncp1/Nr;
  for i:=0 to Nr-1 do
  begin
    LgD[i]:=ln(Ncp1+3)/ln(10)+Lg_D[i];
    LgEta[i]:=LgT[i]-LgD[i];
    Eta[i]:=Power(10,LgEta[i]);
  end;
  for i:=0 to Nr-1 do
  begin
    if kNazhatiy=1 then LgEta1[i]:=LgEta[i];
    if kNazhatiy=2 then LgEta2[i]:=LgEta[i];
    if kNazhatiy=3 then LgEta3[i]:=LgEta[i];
  end;
end;

```

```

for i:=0 to Nr-1 do
begin
  LgEta123[i]:=LgEta1[i];
end;
for i:=Nr to (Nr-1)*2 do
begin
  LgEta123[i]:=LgEta2[i];
end;
for i:=(Nr-1)*2+1 to (Nr-1)*3 do
begin
  LgEta123[i]:=LgEta3[i];
end;
for i:=Nr to kd-1 do
begin
  Ncp2:=Ncp2+N[i];
end;
Ncp2:=Ncp2/(kd-1-Nr);
Form3.Edit1.Text:=FloatToStr(Ncp1);
Form3.Edit2.Text:=FloatToStr(Ncp2);
for i:=Nr to kd-2 do
begin
  LgD[i]:=ln(Ncp2+3)/ln(10)+Lg_D[i];
  LgEta[i]:=LgT[i]-LgD[i];
  Eta[i]:=Power(10,LgEta[i]);
  Memo1.Lines.add(FloatToStr(LgEta[i]));
  Memo2.Lines.add(FloatToStr(Eta[i]));
  end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
  Form3.Memo4.Lines.add(IntToStr(i+1));
  q:=format('%*.*f',[8,7,SdTcp[i]]);
  Form3.Memo1.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,Lg_D[i]]);
  Form3.Memo2.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,4,N[i]]);
  Form3.Memo3.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[2,1,Tcp[i]]);
  Form3.Memo5.Lines.add(q);

```

```

q:=format('%*.*f',[2,0,S[i]]);
Form3.Memo6.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgT[i]]);
Form3.Memo7.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgD[i]]);
Form3.Memo8.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,4,LgEta[i]]);
Form3.Memo9.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,1,Eta[i]]);
Form3.Memo10.Lines.add(q);
end;
vivid ('out.txt',LgT);
vivid ('out2.txt',LgEta);
end;

```

Unit3

```

procedure Det3x3(Koef:MyArr; var Det:Real);
begin
  Det:=Koef[1,1]*Koef[2,2]*Koef[3,3]+
    Koef[2,1]*Koef[3,2]*Koef[1,3]+
    Koef[1,2]*Koef[2,3]*Koef[3,1]-
    Koef[1,3]*Koef[2,2]*Koef[3,1]-
    Koef[2,1]*Koef[1,2]*Koef[3,3]-
    Koef[1,1]*Koef[2,3]*Koef[3,2];
end;

```

```

procedure MinSq(X,Y:TS; Ac,Bc,Cc:real);
var i,j:integer;
    S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7:real;
begin
  for i:=0 to 9 do
    begin
      S1:=S1+power(X[i],4);
      S2:=S2+power(X[i],3);
      S3:=S3+X[i]*X[i];
      S4:=S4+X[i];
      S5:=S5+X[i]*X[i]*Y[i];
      S6:=S6+X[i]*Y[i];

```

```

    S7:=S7+Y[i];
end;
Koef[1,1]:=S1;
Koef[2,1]:=S2;
Koef[3,1]:=S3;
Koef[1,2]:=S2;
Koef[2,2]:=S3;
Koef[3,2]:=S4;
Koef[1,3]:=S3;
Koef[2,3]:=S4;
Koef[3,3]:=1;
St[1]:=S5;
St[2]:=S6;
St[3]:=S7;
Kramer3(Koef,St,Ac,Bc,Cc);
end;

```

Unit4

```

procedure Scale(A,B:TS;var
Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real);
var k:integer;
    pr,pr1,Min,Min1,Max,Max1:Real;
begin
    Min:=A[0];
    Max:=A[0];
    Min1:=B[0];
    Max1:=B[0];
    for k:=1 to kd-2 do
        begin
            if A[k]>Max then Max:=A[k];
            if A[k]<Min then Min:=A[k];
            if B[k]>Max1 then Max1:=B[k];
            if B[k]<Min1 then Min1:=B[k];
        end;
    MinA:=Min;
    MinB:=Min1;
    pr:=Max-Min;
    Mx:=290/pr;

```



```

pr1:=Max1-Min1;
My:=270/pr1;
ShA:=pr/10;
ShB:=pr1/10;
KA:=0;
KB:=0;
if Min>pr then KA:=1;
if Min1>pr1 then KB:=1;
end;

```

```

procedure OsiCoord;
var i:integer;
begin
X0:=35;
Y0:=300;
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0,Y0+10);
Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0,5);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0-10,Y0);
Form4.Image1.Canvas.LineTo(370,Y0);
for i:=1 to 11 do
begin
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10+29*(i-1),Y0-2);
Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0+10+29*(i-1),Y0+2);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+2,Y0-10-27*(i-1));
Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0-2,Y0-10-27*(i-1));
end;
end;

```

```

procedure RazmetkaOsey(A,B:TS);
var i:integer;
q,q1:string;
Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
begin
Scale(A,B,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to 5 do
begin
q:=format('%*.*f',[4,3,MinA]);
Form4.Image1.Canvas.TextOut(X0+29*2*i+2,Y0+4,q) ;

```

```

    MinA:=MinA+2*ShA;
end;
for i:=0 to 11 do
begin
    q1:=format('%*.*f',[4,3,MinB]);
    Form4.Image1.Canvas.TextOut(X0-30,Y0-14-27*i,q1) ;
    MinB:=MinB+ShB;
end;
end;

procedure Griphic_Lg_D_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
    RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
    Scale(LgT,Lg_D,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
    Form4.Image1.Canvas.MoveTo
        (X0+round(LgT[0]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx+10),
        Y0-(round(Lg_D[0]*My-{KB*}{0.3}MinB*My{177.8}))-10);
    for i:=1 to kd-2 do
        begin
            Form4.Image1.Canvas.LineTo
                (X0+round(LgT[i]*Mx-
                KA*MinA{4.9}*Mx+10{4.6*MSx{181.8-4.6*181.8}},
                Y0-(round(Lg_D[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My{177.8}))-10);
        end;
    for i:=0 to kd-2 do
        begin
            Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
            Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
                X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-2+10,
                Y0-round(Lg_D[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-2-10,
                X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+2+10,
                Y0-round(Lg_D[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+2-10
            );
        end;
        Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
    end;
end;

```

```

procedure Griphic_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(
    X0+round(LgT[0]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
    Y0-round(LgEta[0]*My-{KB*}MinB*My)-10
);
for i:=1 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
(X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}MinB*My)-10);
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-2+10,
Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-2-10,
X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+2+10,
Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Griphic_Eta_T;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real ;
    i:integer;
    T:TS;
begin
for i:=0 to kd-2 do
begin
T[i]:=power(10,LgT[i]);

```

```

end;
RazmetkaOsey(T,Eta);
Scale(T,Eta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo
  (X0+round(T[0]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
   Y0-round(Eta[0]*My-{KB*}MinB*My{177.8})-10);
for i:=1 to kd-2 do
begin
  Form4.Image1.Canvas.LineTo
    (X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
     Y0-round(Eta[i]*My-{KB*}MinB*My)-10);
end;

for i:=0 to kd-2 do
begin
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
  Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
    X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-2+10,
    Y0-round(Eta[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-2-10,
    X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+2+10,
    Y0-round(Eta[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+2-10
  );
end;
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_Lg_D_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
  RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
  Scale(LgT,Lg_D,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
  for i:=0 to kd-2 do
  begin
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
    Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
      X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-2+10,
      Y0-round(Lg_D[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-2-10,

```

```

    X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+2+10,
    Y0-round(Lg_D[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+2-10
    );
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
kv:=kv+1;
if kv=1 then RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
if kv=3 then RazmetkaOsey(LgT,LgEta123);
if kv=1 then
Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
if kv=3 then
Scale(LgT,LgEta123,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to kd-2 do
begin
if kv=1 then Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
if kv=2 then Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clGreen;
if kv=3 then Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlue;
Form4.Image1.Canvas.Pen.width:=2;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-3+10,
Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-3-10,
X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+3+10,
Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+3-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_Eta_T;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real ;
    i:integer;
    T:TS;

```

```

begin
for i:=0 to kd-2 do
begin
  T[i]:=power(10,LgT[i]);
end;
RazmetkaOsey(T,Eta);
Scale(T,Eta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-2+10,
  Y0-round(Eta[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-2-10,
  X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+2+10,
  Y0-round(Eta[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_3_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
i:integer;
begin
RazmetkaOsey(LgT,LgEta123);
Scale(LgT,LgEta123,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Pen.width:=2;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)-3+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}{0.3}MinB*My)-3-10,
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA{4.9}*Mx)+3+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My)+3-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;

```

end;

```
procedure TForm4.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  OsiCoord;
  if RadioButton1.Checked then Griphic_Lg_D_LgT;
  if RadioButton2.Checked then Griphic_LgEta_LgT;
  if RadioButton3.Checked then Griphic_Eta_T;
  //RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
end;
```

```
procedure Approx_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac,Bc,Cc:real;
begin
  RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
  Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
  MinSq(LgT,LgEta, Ac,Bc,Cc);
  Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(
    (Ac*MinA*MinA+Bc*MinA+Cc)*My-MinB*My)
    );
  Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac);
  Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc);
  Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc);
  for i:=1 to 101 do
  begin
    Form4.Image1.Canvas.LineTo
      (X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
      Y0-round((Ac*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
      Bc*(MinA+i*ShA/10)+Cc)*My-
      MinB*My)-10);
  end;
  for i:=0 to kd-2 do
  begin
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
    Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
      X0+round(LgT[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
```

```

    Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)-2-10,
    X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
    Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)+2-10
        );
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Approx4_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac4,Bc4,Cc4,Dc4:real;
begin
RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
MinSq4(LgT,LgEta, Ac4,Bc4,Cc4,Dc4);

Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(
(Ac4*MinA*MinA*MinA+Bc4*MinA*MinA+Cc4*MinA+Dc4)*M
y
-10-MinB*My
));
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac4);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc4);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc4);
for i:=1 to 101 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
(X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
Y0-
round((Ac4*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/1
0)+
Bc4*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
Cc4*(MinA+i*ShA/10)+Dc4)*My-
MinB*My)-10);
end;
for i:=0 to kd-2 do

```



```

begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(LgT[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;
procedure Approx_Eta_T;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac,Bc,Cc:real;
    T:TS;
begin
for i:=0 to kd-2 do
begin
T[i]:=power(10,LgT[i]);
end;

RazmetkaOsey(T,Eta);
Scale(T,Eta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
MinSq(T,Eta, Ac,Bc,Cc);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(
  (Ac*MinA*MinA+Bc*MinA+Cc)*My-MinB*My
));
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc);
for i:=1 to 101 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
(X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
Y0-round((Ac*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
  Bc*(MinA+i*ShA/10)+Cc)*My-
  MinB*My)-10);

```

```

end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(T[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Approx_Lg_D_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac,Bc,Cc:real;
begin
RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
Scale(LgT,Lg_D,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(
  X0+round(LgT[0]*Mx-MinA*Mx)+10,
  Y0-round(Lg_D[0]*My-MinB*My)-10
);
MinSq(LgT,Lg_D, Ac,Bc,Cc);
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc);
for i:=1 to 99 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
  (X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
  Y0-round((Ac*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
    Bc*(MinA+i*ShA/10)+Cc)*My-
    MinB*My)-10);
end;
for i:=0 to 9 do

```

```

begin
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
  Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
    X0+round(LgT[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
    Y0-round(Lg_D[i]*My-MinB*My)-2-10,
    X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
    Y0-round(Lg_D[i]*My-MinB*My)+2-10
  );
end;
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

```

```

Unit6
procedure TForm6.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  x0:=-1000;
  y0:=2200;
  Mx:=300;
  My:=300;
  kn:=0;
end;

```

```

function xk(xmat:real):integer;
begin
  xk:=trunc(x0+xmat*Mx);
end;

```

```

function yk(ymat:real):integer;
begin
  yk:=trunc(y0-ymat*My);
end;

```

```

procedure osi;
var i:integer;
begin
  Form6.Image1.Canvas.Pen.Width:=1;
  //SendMessage("0");
  Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clWhite;

```

```

Form6.Image1.Canvas.Rectangle(0,0,Form6.Image1.Width,Form6.I
mage1.Height);
Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clMoneyGreen;
for i:=0 to 100 do
begin
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(5,y0+i*My);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(Form6.Image1.Width-5,y0+i*My);
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(5,y0-i*My);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(Form6.Image1.Width-5,y0-i*My);
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(x0+i*Mx,5);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(x0+i*Mx,Form6.Image1.Height);
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(x0-i*Mx,5);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(x0-i*Mx,Form6.Image1.Height);
end;
Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(5,y0);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(Form6.Image1.Width-5,y0);
Form6.Image1.Canvas.MoveTo(x0,5);
Form6.Image1.Canvas.LineTo(x0,Form6.Image1.Height);
end;

```

```

procedure vvod(c:STRING; var F_Tcp,F_S,F_LgT:TS );
var f:textfile;
i,j:integer;
begin
assignfile(f,c);
reset(f);
readln(f,kd);
//ShowMessage(IntToStr(kd));
for i:=0 to kd-1 do
begin
for j:=1 to kd do
read(f,F_Tcp[i]);
read(f,F_S[i]);
read(f,F_LgT[i]);
readln(f);
end;
end;

```

```

end;

procedure TForm6.Button1Click(Sender: TObject);
var i:integer;
    f:textfile;
begin
assignfile(f,'outinp.txt');
reset(f);
kd:=11;
for i:=0 to kd-3 do
begin
for j:=1 to kd do
readln(f,LgT[i]);
readln(f);
end;
for i:=0 to kd-3 do
begin
read(f,LgEta1[i]);
readln(f);
end;
for i:=0 to kd-3 do
begin
read(f,LgEta2[i]);
readln(f);
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
read(f,LgEta3[i]);
readln(f);
end;
kn:=kn+1;
osi;
Form6.Image1.Canvas.Pen.width:=2;
Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
for i:=0 to kd-3 do
begin
Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta1[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta1[i])+3);

```

```

    end;
    Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clGreen;
    for i:=0 to kd-3 do
    begin
        Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta2[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta2[i])+3);
        end;
        Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlue;
        for i:=0 to kd-3 do
        begin
            Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta3[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta3[i])+3);
            end;
        end;
    end;

    procedure TForm6.ScrollBar1Scroll(Sender: TObject; ScrollCode:
TScrollCode;
    var ScrollPos: Integer);
    var i:integer;
    begin
        Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clWhite;

        Form6.Image1.Canvas.Rectangle(0,0,Image1.Width,Image1.Height);
        Mx:=ScrollPos;
        My:=ScrollPos;
        osi;
        for i:=0 to kd-1 do
        begin
            Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
            Form6.Image1.Canvas.Pen.width:=2;
            Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta1[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta1[i])+3);
            Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clGreen;
            Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta2[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta2[i])+3);
            Form6.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlue;
            Form6.Image1.Canvas.Ellipse(xk(LgT[i])-3,yk(LgEta3[i])-
3,xk(LgT[i])+3,yk(LgEta3[i])+3); end; end; end.

```

5. Основні процедури та функції для розрахунку параметрів кінетики розпаду рідкого струменя і поверхневого натягу на межі поділу фаз

```
Unit1
Procedure vvid;
var f:textfile;
i,j:integer;
begin
  assignfile(f,'inp.txt');
  reset(f);
  readln(f,n);
  for i:=1 to n do
  begin
    for j:=1 to n+1 do
      read(f,A[i,j]);
      readln(f);
    end;
    closefile(f);
  end;
end;

Procedure vivid(C:STRING;D:mas);
var f1:textfile;
i,j:integer;
begin
  assignfile(f1,'out.txt');
  append(f1);
  writeln(f1);
  writeln(f1,C);
  for i:=1 to n do
  begin
    for j:=1 to n+1 do
      begin
        write(f1,D[i,j]:0:2); write(f1,' ');
      end;
      writeln(f1);
    end;
  end;
end;
```

```
close(f1);  
end;
```

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);  
var i,mlc:integer;  
begin  
    Memo1.Lines.SaveToFile('1.txt');  
    mlc:=Memo1.Lines.Count;  
    for i:=1 to mlc do  
        begin  
            Data[i]:=StrToFloat(Memo1.lines[i-1]);  
        end;  
    end;
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);  
var i:integer;  
begin  
    i:=1;  
    Memo2.Lines.LoadFromFile('Волокна_'+IntToStr(i)+'1.txt');  
end;
```

```
procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);  
var mlc:integer;  
begin  
    memo2.Lines.Delete(3);  
    mlc:=Memo2.Lines.Count;  
    ShowMessage(IntToStr(mlc));  
end;
```

```
procedure TForm1.Memo2MouseDown(Sender: TObject; Button:  
TMouseButton;  
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);  
var mlc:integer;  
begin  
    y:=memo2.Lines.Capacity;  
    ShowMessage(IntToStr(y));  
    memo2.Lines.Delete(y);  
    mlc:=Memo2.Lines.Count;
```



```
ShowMessage(IntToStr(mlc));}
end;
```

```
procedure TForm1.Memo2DbClick(Sender: TObject);
var mlc:integer;
begin
  memo2.Lines.Delete(3);
  mlc:=Memo2.Lines.Count;
  ShowMessage(IntToStr(mlc));
end;
```

```
procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
var LineNum,mlc:integer;
begin
  LineNum := SendMessage(Memo2.Handle,
  EM_LINEFROMCHAR, Memo2.SelStart,0); {посылка сообщения,
  возвращающая номер строки}
  memo2.Lines.Delete(LineNum);
  mlc:=Memo2.Lines.Count;
  ShowMessage(IntToStr(mlc));
end;
```

```
procedure TForm1.Button6Click(Sender: TObject);
var i,mlc:integer;
begin
  mlc:=Memo2.Lines.Count;
  for i:=1 to mlc do
    begin
      Data1[i]:=StrToFloat(Memo2.lines[i-1]);
      ShowMessage(FloatToStr(Data1[i]));
    end;
  end;
```

```
procedure TForm1.Button8Click(Sender: TObject);
var q:real;
begin
  q:=12.69567689878;
  format('%3.3f',[q]);
  FormatFloat('###,####' q);
```

```

memo1.lines.add(Format('%3.3f',[q]));
ShowMessage(FloatToStr(Int(113.26643)));
ShowMessage(FloatToStr(Frac(113.26643)));
end;
end.

```

Unit2

```

procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
begin
form3.Show;
if form2.RadioButton1.Checked then
begin
Form3.Caption:='Ввід даних для волокон';
Form3.Label1.Caption:='Введіть дані по волокнах для
'+IntToStr(k_obr)+' зразка';
Form3.Button2.Enabled:=true;
Form3.Button2.Visible:=true;
end;
if form2.RadioButton2.Checked then
begin
Form3.Caption:='Ввід даних для часток "а"';
Form3.Label1.Caption:='Введіть дані по частках "а" для
'+IntToStr(k_obr_ch_a)+' зразка';
end;
if form2.RadioButton3.Checked then
begin
Form3.Caption:='Ввід даних для часток "лямбда"';
Form3.Label1.Caption:='Введіть дані по частках "лямбда" для
'+IntToStr(k_obr_ch_l)+' зразка';
Form3.Button4.Enabled:=False;
Form3.Button5.Enabled:=true;
Form3.Button4.Visible:=False;
Form3.Button5.Visible:=true;
end;
nk_obr:=StrToInt(Edit1.Text);
nk_obr_ch_a:=StrToInt(Edit2.Text);
nk_obr_ch_l:=StrToInt(Edit3.Text);
end;

```

end.

Unit3

```
procedure TForm3.Button1Click(Sender: TObject);
```

```
var i:integer;
```

```
begin
```

```
    Sumv[k_obr]:=0;
```

```
    mlc:=Memo1.Lines.Count;
```

```
    for i:=1 to mlc do
```

```
        begin
```

```
            Data[i]:=StrToFloat(Memo1.Lines[i-1]);
```

```
            Sumv[k_obr]:=Sumv[k_obr]+Data[i];
```

```
        end;
```

```
        SrAr[k_obr]:=Sumv[k_obr]/mlc;
```

```
        SrAr[k_obr]:=Int(SrAr[k_obr]*1000)/1000;
```

```
        k_obr:=k_obr+1;
```

```
        Memo1.Lines.Text:=
```

```
end;
```

```
procedure TForm3.FormCreate(Sender: TObject);
```

```
begin
```

```
    k_obr:=1;
```

```
    k_obr_ch_a:=1;
```

```
    k_obr_ch_l:=1;
```

```
    ka:=0;
```

```
    kl:=0;
```

```
    Sum_ch_l:=0;
```

```
end;
```

```
procedure TForm3.Button3Click(Sender: TObject);
```

```
var temp:Word;
```

```
    i:integer;
```

```
begin
```

```
    Label1.Caption:='Дані успішно введено!';
```

```
    temp:=MessageBox(Handle,PChar('Продовжити ввід  
даних?'),PChar("Ввід даних
```

```
'),MB_ICONQUESTION+MB_YESNO);
```

```
case temp of
```

```

idno: begin form3.Close; form4.show; end;
idyces: begin
    Form3.Caption:='Ввід даних для часток';
    Label1.Caption:='Введіть дані по часткахм "а" для
'+IntToStr(k_obr_ch_a)+' зразка';
        k_obr_ch_a:=k_obr_ch_a+1;
    Memo1.Lines.Text:="";
    end;
end;
end;

```

```

procedure TForm3.Button6Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
    Suma[k_obr_ch_a]:=0;
    mlc:=Memo1.Lines.Count;
    ka:=ka+mlc;
    for i:=1 to mlc do
        begin
            Data[i]:=StrToFloat(Memo1.lines[i-1]);
            Suma[k_obr_ch_a]:=Suma[k_obr_ch_a]+Data[i];
        end;
        Sum_ch_a:=Sum_ch_a+Suma[k_obr_ch_a];
        k_obr_ch_a:=k_obr_ch_a+1;
        Memo1.Lines.Text:="";
    end;
end;

```

```

procedure TForm3.Button8Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
    for i:=1 to nk_obr do
        begin
            button2.Click();
            button1.Click();
        end;
    end;
end;

```

```

procedure TForm3.Button9Click(Sender: TObject);

```

```

var i:integer;
begin
  for i:=1 to nk_obr_ch_a do
    begin
      button4.Click();
      button6.Click();
    end;
end;

procedure TForm3.Button10Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
  for i:=1 to nk_obr_ch_l do
    begin
      button5.Click();
      button7.Click();
    end;
end;

```

```

Unit4
procedure TForm4.Button1Click(Sender: TObject);
var i:integer;
    cd,cons:real;
begin
  for i:=2 to k_obr-1 do
    begin
      LnD[i]:=Ln((SrAr[i]-SrAr[1])/SrAr[1]);
      LnD[i]:=Ln((SrAr[i]-0.9)/0.9);
    end;
  for i:=1 to k_obr-1 do
    begin
      memo1.Lines.Add(FloatToStr(Sumv[i])+
'+FloatToStr(SrAr[i])+ ' '+FloatToStr(LnD[i]));
    end;
  memo1.Lines.Add("");
  memo1.Lines.Add(FloatToStr(Sum_ch_a));
  memo1.Lines.Add(IntToStr(ka));
  memo1.Lines.Add("");

```

```

    memo1.Lines.Add(FloatToStr(Sum_ch_1));
    memo1.Lines.Add(IntToStr(kl));
cd:=StrToFloat(Edit1.Text);
cons:=StrToFloat(Edit2.Text);
a0:=Sum_ch_a/ka/2*cd;
a0:=Sum_ch_a/ka/2*3.125;
lambdam:=Sum_ch_1/kl*3.125;
lgR:=(3/2)*log10(a0)-(1/2)*log10(lambdam)+cons;
lgR:=(3/2)*log10(a0)-(1/2)*log10(lambdam)+0.0625;
R:=power(10,lgR);
xi:=2*Pi*R/lambdam;
memo1.Lines.Add("");
memo1.Lines.Add(FloatToStr(a0));
memo1.Lines.Add("");
memo1.Lines.Add(FloatToStr(lambdam));
memo1.Lines.Add("");
memo1.Lines.Add(FloatToStr(lgR));
memo1.Lines.Add("");
memo1.Lines.Add(FloatToStr(R));
memo1.Lines.Add("");
memo1.Lines.Add(FloatToStr(xi));
end;
end.

```

Unit5

```

procedure TForm5.Button1Click(Sender: TObject);
var i,mlc:integer;
    q,tf,tc,w:real;
    s:string;
begin
Memo2.Visible:=false;
Memo2.Lines.LoadFromFile('Время.txt');
mlc:=Memo2.Lines.Count;
for i:=1 to mlc do
begin
Time[i]:=StrToFloat(Memo2.lines[i-1]);
rTime[i]:=Int(Time[i])*60+Frac(Time[i])*100;
end;

```

```

for i:=2 to mlc do
  begin
    dTime[i]:=rTime[i]-rTime[i-1];
  end;
FormatFloat('###,####' value);
s:=' '+vcj'+'+int(3.7);
Memo1.Lines.Add('_____');
Memo1.Lines.Add(' ln(2a0/d) delta(ln(2a0/d)) t');
delta(t) q:= delta(ln(2a0/d)/delta(t));
for i:=2 to mlc+1 do
  begin
    w:=LnD[i+1]-LnD[i];
    if dTime[i]<>0 then
      begin
        q:=w/dTime[i];
        d0r:=2*a0/exp(q*dTime[i]);
        qo:=qo+q;
      end;
      q1:=q;
    tc:=Int(Time[i]);
    tf:=Frac(Time[i])*100;
    s:=FloatToStr(tc)+' '+FloatToStr(tf)+'^';
    Memo1.Lines.Add(format(' '+%3.3f',[LnD[i]])+'
'+format('%3.3f',[w])+' '+FloatToStr(Time[i])+'
'+format('%3.0f',[dTime[i]])+' '+format('%3.6f',[q])+'
'+format('%3.6f',[d0r]));
  end;
  qo:=qo-q;
end;

procedure TForm5.Button2Click(Sender: TObject);
begin
WordApp := CreateOLEObject('Word.Application');
WordApp.Documents.Add();
WordApp.Selection.TypeText(Memo1.Text);
WordApp.Visible := true;
end;

```

```

procedure TForm5.Button3Click(Sender: TObject);
begin
  eta1:=StrToFloat(Edit1.text);
  eta2:=StrToFloat(Edit2.text);
  omega:=StrToFloat(Edit3.text);
  d0:=StrToFloat(Edit4.text);
  qo:=qo-q1;
  qo:=qo/14;
  Memo1.Lines.Add('qoe='+FloatToStr(qoe));
  Memo1.Lines.Add('qo='+FloatToStr(qo));
  Memo1.Lines.Add('eta2='+FloatToStr(eta2));
  Memo1.Lines.Add('d0='+FloatToStr(d0));
  Memo1.Lines.Add('omega='+FloatToStr(omega));
  Memo1.Lines.Add('sigma='+FloatToStr(sigma));
  Edit7.Text:=FloatToStr(sigma);
end;

```

```

procedure TForm5.Button4Click(Sender: TObject);
begin
  eta1:=StrToFloat(Edit1.Text);
  eta2:=StrToFloat(Edit2.Text);
  omega:=StrToFloat(Edit3.Text);
  d0:=StrToFloat(Edit4.Text);
  xi:=3.1415*d0/lambdam;
  Edit6.Text:=FloatToStr(xi);
end;
end.

```


6. Основні процедури та функції для розрахунку та графічного відображення статистичної обробки результатів досліджень мікроструктури екструдатів сумішей полімерів

```
Unit1
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var i,i1,j,k,delt1:integer;
    delt2,delt3:real;
    q:string;
begin
N:=0;
for i:=1 to 13 do
begin
N:=N+Z[i];
end;
for i:=1 to kd do
begin
Pr[i]:=(Z[i]/N)*100;
end;
delt:=round((D[13]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))))+1;
delt2:=(D[13]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10)));
delt1:=trunc((D[13]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))));
delt3:=delt2-delt1;
if delt3>0.1 then delt:=delt1+1 else delt:=delt1;}
if RadioButton1.Checked then
delt:=trunc((D[kd]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))))+1
else delt:=round((D[13]-
D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))));
Form2.Edit1.Text:=FloatToStr(N);
Form2.Edit2.Text:=FloatToStr(delt);
for i:=1 to 13 do
begin
Delta[i]:=delt*i; j:=i;
if Delta[i]>D[13] then break;
end;
Form2.Edit2.Text:=FloatToStr(j);
```

```

for i:=1 to 13 do
begin
  Zi[i]:=0;
end;
k:=1;
i1:=0;
for i:=1 to j do
begin
  for i1:=k to 13 do
  begin
    if D[i1]<Delta[i] then Zi[i]:=Zi[i]+Z[i1]
    else break;
  end;
  k:=i1;
end;
Kncp[1]:=Delta[1]/2;
for i:=2 to j do
begin
  Kncp[i]:=(Delta[i-1]+Delta[i])/2;
end;
i:=trunc(j/2);
if i=j/2 then Kno:=(Kncp[round(j/2)]+Kncp[round(j/2+1)])/2
else Kno:=Kncp[trunc(j/2)+1];
for i:=1 to j do
begin
  A[i]:=(Kncp[i]-Kno)/delt;
  ZiA[i]:=Zi[i]*A[i];
  ZiA2[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i];
  ZiA3[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i];
  ZiA4[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i]*A[i];
end;
S1:=0;
S2:=0;
S3:=0;
S4:=0;
for i:=1 to j do
begin
  S1:=S1+Zi[i]*A[i];

```

```

S2:=S2+Zi[i]*A[i]*A[i];
S3:=S3+Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i];
S4:=S4+Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i]*A[i];
end;
m1_:=S1/N;
m2_:=S2/N;
m3_:=S3/N;
m4_:=S4/N;
d_:=m1_*delt+Kno;
M11,M21,M31,M41,
M11:=;
M21:=m2_-m1_*m1_;
M31:=m3_{-3*m2_}-3*m2_*m1_+2*m1_*m1_*m1_;
M41:=m4_-4*m1_*m3_+6*m1_*m1_*m2_-
3*m1_*m1_*m1_*m1_;
ass:=M31/(M21*Sqrt(M21));
ex:=M41/(M21*M21)-3;
Sigma2:=M21*delt*delt;
Sigma:=Sqrt(Sigma2);
C:=(Sigma/Sqrt(N))*100;
Form2.Edit1.Text:=FloatToStr(Kno);
Form2.Edit1.Text:=FloatToStr(S1);
Form2.Edit2.Text:=FloatToStr(S2);
Form2.Edit3.Text:=FloatToStr(S3);
Form2.Edit4.Text:=FloatToStr(S4);
Form2.Edit5.Text:=FloatToStr(N);
Form2.Edit6.Text:=FloatToStr(Kno);
Form2.Edit7.Text:=FloatToStr(m1_);
Form2.Edit8.Text:=FloatToStr(m2_);
Form2.Edit9.Text:=FloatToStr(m3_);
Form2.Edit10.Text:=FloatToStr(m4_);
Form2.Edit11.Text:=FloatToStr(ass);
Form2.Edit12.Text:=FloatToStr(ex);
Form2.Edit13.Text:=FloatToStr(d_);
Form2.Edit14.Text:=FloatToStr(M21);
Form2.Edit15.Text:=FloatToStr(M31);
Form2.Edit16.Text:=FloatToStr(M41);
Form2.Edit17.Text:=FloatToStr(Sigma2);

```

```

Form2.Edit18.Text:=FloatToStr(Sigma);
Form2.Edit19.Text:=FloatToStr(C);
  for i:=1 to 13 do
begin
  Form2.Memo1.Lines.add(IntToStr(i));
  q:=format('%*.*f',[3,2,D[i]]);
  Form2.Memo2.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[3,0,Z[i]]);
  Form2.Memo3.Lines.add(q);
end;
  for i:=1 to j do
begin
  q:=format('%*.*f',[3,0,Zi[i]]);
  Form2.Memo5.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[3,1,Kncp[i]]);
  Form2.Memo6.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[2,0,A[i]]);
  Form2.Memo7.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[2,0,Delta[i]]);
  Form2.Memo4.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[3,0,ZiA[i]]);
  Form2.Memo8.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[4,0,ZiA2[i]]);
  Form2.Memo9.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,0,ZiA3[i]]);
  Form2.Memo10.Lines.add(q);
  q:=format('%*.*f',[5,0,ZiA4[i]]);
  Form2.Memo11.Lines.add(q);
end;
end;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var i,i1,j,k:integer;
    q:string;
begin
  N:=0;
  for i:=1 to kd do
    begin

```

```

N:=N+Z[i];
end;
for i:=1 to kd do
begin
Pr[i]:=(Z[i]/N)*100;
end;
delt:=trunc((D[kd]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))))+1;
if RadioButton1.Checked then
delt:=trunc((D[kd]-D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10))))+1
else delt:=round((D[13]-
D[1])/(1+3.2*(ln(N)/ln(10)))));
for i:=1 to kd do
begin
Delta[i]:=delt*i; j:=i;
if Delta[i]>D[kd] then break;
end;
for i:=1 to kd do
begin
Zi[i]:=0;
end;
k:=1;
i1:=0;
for i:=1 to j do
begin
for i1:=k to kd do
begin
if D[i1]<=Delta[i] then Zi[i]:=Zi[i]+Z[i1]
else break;
end;
k:=i1;
end;
Kncp[1]:=Delta[1]/2;
for i:=2 to j do
begin
Kncp[i]:=(Delta[i-1]+Delta[i])/2;
end;
i:=trunc(j/2);
if i=j/2 then Kno:=(Kncp[round(j/2)]+Kncp[round(j/2+1)])/2

```

```

        else Kno:=Kncp[trunc(j/2)+1];
for i:=1 to j do
begin
  A[i]:=(Kncp[i]-Kno)/delt;
  ZiA[i]:=Zi[i]*A[i];
  ZiA2[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i];
  ZiA3[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i];
  ZiA4[i]:=Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i]*A[i];
end;
S1:=0;
S2:=0;
S3:=0;
S4:=0;
for i:=1 to j do
begin
  S1:=S1+Zi[i]*A[i];
  S2:=S2+Zi[i]*A[i]*A[i];
  S3:=S3+Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i];
  S4:=S4+Zi[i]*A[i]*A[i]*A[i]*A[i];
end;
m1_:=S1/N;
m2_:=S2/N;
m3_:=S3/N;
m4_:=S4/N;
d_:=m1_*delt+Kno;
M21:=m2_-m1_*m1_;
M31:=m3_{-3*m2_}-3*m2_*m1_+2*m1_*m1_*m1_;
M41:=m4_-4*m1_*m3_+6*m1_*m1_*m2_-
3*m1_*m1_*m1_*m1_;
ass:=M31/(M21*sqrt(M21));
ex:=M41/(M21*M21)-3;
Sigma2:=M21*delt*delt;
Sigma:=sqrt(Sigma2);
C:=(Sigma/sqrt(N))*100;
for i:=1 to kd do
begin
  Form2.Memo1.Lines.add(IntToStr(i));
  q:=format('%*.*f',[3,2,D[i]]);

```

```

Form2.Memo2.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[3,0,Z[i]]);
Form2.Memo3.Lines.add(q);
end;
  for i:=1 to j do
begin
q:=format('%*.*f',[3,0,Zi[i]]);
Form2.Memo5.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[3,1,Kncp[i]]);
Form2.Memo6.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[3,1,A[i]]);
Form2.Memo7.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[2,0,Delta[i]]);
Form2.Memo4.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[4,1,ZiA[i]]);
Form2.Memo8.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,1,ZiA2[i]]);
Form2.Memo9.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,1,ZiA3[i]]);
Form2.Memo10.Lines.add(q);
q:=format('%*.*f',[5,1,ZiA4[i]]);
Form2.Memo11.Lines.add(q);
end;
end;
end.

```

Unit4

```

procedure Scale(A,B:TS;var
Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real);
var k:integer;
    pr,pr1,Min,Min1,Max,Max1:Real;
begin
Min:=A[1];
Max:=A[1];
Min1:=B[1];
Max1:=B[1];
for k:=2 to kd do
begin

```

```

    if A[k]>Max then Max:=A[k];
    if A[k]<Min then Min:=A[k];
    if B[k]>Max1 then Max1:=B[k];
    if B[k]<Min1 then Min1:=B[k];
end;
MinA:=Min;
MinB:=Min1;
pr:=Max-Min;
Mx:=290/pr;
pr1:=Max1-Min1;
My:=270/pr1;
ShA:=pr/10;
ShB:=pr1/10;
KA:=0;
KB:=0;
if Min>pr then KA:=1;
if Min1>pr1 then KB:=1;
end;

procedure OsiCoord;
var i:integer;
begin
    X0:=35;
    Y0:=300;
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0,Y0+10);
Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0,5);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0-10,Y0);
Form4.Image1.Canvas.LineTo(370,Y0);
for i:=1 to 11 do
    begin
        Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10+29*(i-1),Y0-2);
        Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0+10+29*(i-1),Y0+2);
        Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+2,Y0-10-27*(i-1));
        Form4.Image1.Canvas.LineTo(X0-2,Y0-10-27*(i-1));
    end;
end;

procedure RazmetkaOsey(A,B:TS);

```



```

var i:integer;
  q,q1:string;
  Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
begin
Scale(A,B,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to 5 do
begin
  q:=format('%*.*f',[4,3,MinA]);
  Form4.Image1.Canvas.TextOut(X0+29*2*i+2,Y0+4,q) ;
  MinA:=MinA+2*ShA;
end;
for i:=0 to 12 do
begin
  q1:=format('%*.*f',[4,3,MinB]);
  Form4.Image1.Canvas.TextOut(X0-30,Y0-14-27*i,q1) ;
  MinB:=MinB+ShB;
end;
end;

procedure Griphic_Pr_D;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
  i:integer;
begin
OsiCoord;
RazmetkaOsey(D,Pr);
Scale(D,Pr,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo
  (X0+round(D[1]*Mx-MinA*Mx+10),
  Y0-(round(Pr[1]*My-MinB*My))-10);
for i:=2 to kd do
begin
  Form4.Image1.Canvas.LineTo
  (X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx+10),
  Y0-(round(Pr[i]*My-{KB*}MinB{0.3}*My{177.8}))-10);
end;
for i:=1 to kd do
begin
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;

```

```

Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Griphic_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(
  X0+round(LgT[0]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
  Y0-round(LgEta[0]*My-MinB*My)-10
);
for i:=1 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
  (X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)-10);
end;

for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;

```

```

end;

procedure Griphic_Eta_T;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real ;
    i:integer;
    T:TS;
begin
for i:=0 to kd-2 do
begin
T[i]:=power(10,LgT[i]);
end;
RazmetkaOsey(T,Eta);
Scale(T,Eta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo
(X0+round(T[0]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
Y0-round(Eta[0]*My-MinB*My)-10);
for i:=1 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.LineTo
(X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+10,
Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)-10);
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)-2+10,
Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)-2-10,
X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_Lg_D_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;

```

```

begin
RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
Scale(LgT,Lg_D,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(Lg_D[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(Lg_D[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Points_LgEta_LgT;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:Real;
    i:integer;
begin
RazmetkaOsey(LgT,LgEta);
Scale(LgT,LgEta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
for i:=0 to kd-2 do
begin
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(LgT[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(LgEta[i]*My-MinB*My)+2-10
);
end;
Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure TForm4.Button1Click(Sender: TObject);
begin
OsiCoord;

```

```

if RadioButton1.Checked then Griphic_Lg_D_LgT;
if RadioButton2.Checked then Griphic_LgEta_LgT;
if RadioButton3.Checked then Griphic_Eta_T;
RazmetkaOsey(LgT,Lg_D);
end;

```

```

procedure MinSq(X,Y:TS; var Ac,Bc,Cc:real);

```

```

var i:integer;

```

```

    S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7:real;

```

```

    Koef:MyArr;

```

```

    St:MySt;

```

```

begin

```

```

    S1:=0;

```

```

    S2:=0;

```

```

    S3:=0;

```

```

    S4:=0;

```

```

    S5:=0;

```

```

    S6:=0;

```

```

    S7:=0;

```

```

for i:=1 to kd do

```

```

    begin

```

```

        S1:=S1+power(X[i],4);

```

```

        S2:=S2+power(X[i],3);

```

```

        S3:=S3+X[i]*X[i];

```

```

        S4:=S4+X[i];

```

```

        S5:=S5+X[i]*X[i]*Y[i];

```

```

        S6:=S6+X[i]*Y[i];

```

```

        S7:=S7+Y[i];

```

```

    end;

```

```

    Koef[1,1]:=S1;

```

```

    Koef[2,1]:=S2;

```

```

    Koef[3,1]:=S3;

```

```

    Koef[1,2]:=S2;

```

```

    Koef[2,2]:=S3;

```

```

    Koef[3,2]:=S4;

```

```

    Koef[1,3]:=S3;

```

```

    Koef[2,3]:=S4;

```

```

    Koef[3,3]:=1;

```

```

St[1]:=S5;
St[2]:=S6;
St[3]:=S7;
Kramer3(Koef,St,Ac,Bc,Cc);
end;

procedure MinSq4(X,Y:TS; var Ac4,Bc4,Cc4,Dc4:real);
var i:integer;
    S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7,S8,S9,S10:real;
    Koef4:MyArr4;
    St4:MySt4;
begin
S1:=0;
S2:=0;
S3:=0;
S4:=0;
S5:=0;
S6:=0;
S7:=0;
S8:=0;
S9:=0;
S10:=0;
for i:=1 to kd do
begin
S1:=S1+power(X[i],4);
S2:=S2+power(X[i],3);
S3:=S3+X[i]*X[i];
S4:=S4+X[i];
S5:=S5+X[i]*X[i]*Y[i];
S6:=S6+X[i]*Y[i];
S7:=S7+Y[i];
S8:=S8+power(X[i],6);
S9:=S9+power(X[i],5);
S10:=S10+X[i]*X[i]*X[i]*Y[i];
end;
Koef4[1,1]:=S8;
Koef4[2,1]:=S9;
Koef4[3,1]:=S1;

```

```

Koef4[4,1]:=S2;
Koef4[1,2]:=S9;
Koef4[2,2]:=S1;
Koef4[3,2]:=S2;
Koef4[4,2]:=S3;
Koef4[1,3]:=S1;
Koef4[2,3]:=S2;
Koef4[3,3]:=S3;
Koef4[4,3]:=S4;
Koef4[1,4]:=S2;
Koef4[2,4]:=S3;
Koef4[3,4]:=S4;
Koef4[4,4]:=1;
St4[1]:=S10;
St4[2]:=S5;
St4[3]:=S6;
St4[4]:=S7;
Kramer4(Koef4,St4,Ac4,Bc4,Cc4, Dc4);
end;

```

```

procedure Approx_Pr_D;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac,Bc,Cc:real;
begin
OsiCoord;
RazmetkaOsey(D,Pr);
Scale(D,Pr,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
MinSq(D,Pr, Ac,Bc,Cc);
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(
    (Ac*MinA*MinA+Bc*MinA+Cc)*My-MinB*My)
    );
Form4.Image1.Canvas.MoveTo(
    X0+round(D[1]*Mx-MinA*Mx)+10,
    Y0-round(Pr[1]*My-MinB*My)-10);
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc);

```

```

for i:=1 to 101 do
begin
  Form4.Image1.Canvas.LineTo
  (X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
  Y0-10-round(
    (Ac*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
    Bc*(MinA+i*ShA/10)+Cc
    )*My-MinB*My)
  );
end;
for i:=1 to kd do
begin
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
  Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)+2-10
  );
  Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)-2-10,
  X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)+2+10,
  Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)+2-10
  );
end;
  Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;

procedure Approx4_Pr_D;
var Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB:real;
    i:integer;
    Ma,Mb,hA,hB, Ac4,Bc4,Cc4,Dc4:real;
begin
  RazmetkaOsey(D,Pr);
  Scale(D,Pr,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
  MinSq4(D,Pr, Ac4,Bc4,Cc4,Dc4);
  Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(

```



```

(Ac4*MinA*MinA*MinA+Bc4*MinA*MinA+Cc4*MinA+Dc4)*M
y
        -MinB*My)
        );
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac4);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc4);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc4);
for i:=1 to 101 do
begin
    Form4.Image1.Canvas.LineTo
        (X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
        Y0-
round((Ac4*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/1
0)+
        Bc4*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
        Cc4*(MinA+i*ShA/10)+Dc4)*My-
        MinB*My)-10);
end;
for i:=1 to kd do
begin
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
    Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
        X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
        Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)-2-10,
        X0+round(D[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
        Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)+2-10
        );
    Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
        X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
        Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)-2-10,
        X0+round(D[i]*Mx-MinA*Mx)+2+10,
        Y0-round(Pr[i]*My-MinB*My)+2-10
        );
end;
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;
RazmetkaOsey(T,Eta);

```

```

Scale(T,Eta,Mx,My,KA,KB,MinA,MinB,ShA,ShB);
MinSq(T,Eta, Ac,Bc,Cc);

Form4.Image1.Canvas.MoveTo(X0+10,Y0-10-round(
    (Ac*MinA*MinA+Bc*MinA+Cc)*My-MinB*My)
    );
Form4.Edit1.Text:=FloatToStr(Ac);
Form4.Edit2.Text:=FloatToStr(Bc);
Form4.Edit3.Text:=FloatToStr(Cc);
for i:=1 to 101 do
begin
    Form4.Image1.Canvas.LineTo
        (X0+round((MinA+i*ShA/10)*Mx-MinA*Mx)+10,
        Y0-round((Ac*(MinA+i*ShA/10)*(MinA+i*ShA/10)+
            Bc*(MinA+i*ShA/10)+Cc)*My-
            MinB*My)-10);
end;
for i:=0 to kd-2 do
begin
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clRed;
    Form4.Image1.Canvas.Ellipse(
        X0+round(T[i]*Mx-MinA*Mx)-2+10,
        Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)-2-10,
        X0+round(T[i]*Mx-KA*MinA*Mx)+2+10,
        Y0-round(Eta[i]*My-MinB*My)+2-10
        );
end;
    Form4.Image1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
end;
end.

```

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1	
НАНОНАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З РЕГУЛЬОВАНИМИ СТРУКТУРОЮ ТА ВЛАСТИВОСТЯМИ.....	10
1.1. Нанонаповнювачі, їх класифікація, методи синтезу та властивості.....	10
1.1.1. Класифікація, особливості будови та властивостей речовин у наностані.....	10
1.1.2. Нанорозмірні похідні вуглецю, їх структура та властивості.....	15
1.1.3. Наночастинки металів та їх оксидів.....	23
1.1.4. Кремнеземи.....	29
1.1.5. Алюмосилікати (глиноземи).....	31
1.1.6. Біфункціональні нанодобавки.....	33
1.2. Морфологія і властивості нанонаповнених полімерних систем.....	35
1.2.1. Вплив нанодобавок на морфологію термодинамічно несумісних сумішей полімерів.....	36
1.2.2. Нанонаповнені полімерні композити.....	43
1.2.2.1. Полімерні композити, наповнені вуглецевими нанотрубками.....	45
1.2.2.2. Полімерні композити, наповнені наночастинками металів та їх оксидів.....	48
1.2.2.3. Нанокompозити полімер-кремнеземи.....	49
1.2.2.4. Полімер- силікатні нанокompозити.....	51
1.2.2.5. Нанокompозити з біфункціональними добавками.....	54
1.2.3. Композити на основі нанонаповнених сумішей полімерів.....	55
1.3. Полімерні композити з мікрофібрилярною	

морфологією.....	60
1.3.1. Механізм формування мікрофібрилярної структури в сумішах полімерів.....	60
1.3.2. Чинники, що впливають на формування мікрофібрилярної структури.....	65
1.3.2.1. Хімічна природа полімерів.....	65
1.3.2.2. Реологічні властивості розплавів компонентів.....	68
1.3.2.3. Склад суміші.....	70
1.3.2.4. Стабільність мікрофібрил та розпад їх на краплі.....	74
1.3.2.5. Технологічні параметри переробки сумішей.....	80
1.4. Мікрофібрилярні нанопаповнені полімерні композити та тонковолокнисті вироби на їх основі.....	87
1.4.1. Формування мікрофібрилярної структури в нанопаповнених полімерних дисперсіях.....	87
1.4.2. Вплив нанодобавок на властивості тонковолокнистих мікрофібрилярних матеріалів.....	99
1.4.2.1. Нанопаповнені комплексні мікрофібрилярні нитки.....	99
1.4.2.2. Модифіковані тонковолокнисті фільтрувальні матеріали.....	104

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРО- І МАКРОРЕОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В РОЗПЛАВАХ НЕСУМІСНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ.....	110
2.1. Математичні методи моделювання структури та реологічної поведінки полімерних дисперсних систем.....	110
2.2. Математична модель та програмне забезпечення процесу формування мікрофібрилярної структури в розплавах сумішей полімерів.....	120

2.2.1. Математичне моделювання структурно-континуальним методом деформації крапель компоненту дисперсної фази за течії розплавів сумішей полімерів.....	120
2.2.2. Програмне забезпечення для перевірки адекватності математичної моделі деформації крапель полімеру дисперсної фази.....	138
2.2.3. Математичне моделювання деформування краплі компоненту дисперсної фази в розплавах наноаповннених сумішей полімерів.....	148
2.2.4. Математичне моделювання та комп'ютерна візуалізація процесу деформування краплі полімеру дисперсної фази в матриці.....	154
2.3. Програмне забезпечення для обробки та узагальнення експериментальних даних.....	163
2.3.1. Програмне забезпечення для визначення температурно-концентраційної суперпозиції за швидкістю зсуву в розплавах сумішей полімерів.....	163
2.3.2. Програмне забезпечення для визначення реологічних характеристик розплавів полімерів та їх сумішей.....	170
2.3.3. Програмне забезпечення для розрахунку параметрів кінетики розпаду рідких струменів одного полімеру в матриці іншого та величини міжфазного натягу.....	178
2.3.4. Програмне забезпечення для обробки результатів досліджень мікроструктури екструдатів сумішей полімерів.....	186
2.4. Математичне моделювання та програмне забезпечення для визначення оптимального складу багатокомпонентних полімерних композицій.....	196
2.4.1. Математичне моделювання оптимального	

складу трикомпонентних систем.....	196
2.4.1.1. Математична модель та програмне забезпечення для визначення оптимального складу сумішей полімерів з метою вдосконалення мікрофібрилярної структури.....	198
2.4.1.2. Математична модель та програмне забезпечення для оптимізації складу суміші з метою мінімізації вмісту срібла в біфункціональній добавці.....	205
2.4.2. Математична модель та програмне забезпечення для визначення оптимального складу чотирикомпонентних систем.....	211
2.4.2.1. Побудова плану експерименту для дослідження чотирикомпонентних композицій.....	212
2.4.2.2. Перетворення задачі оптимізації при дослідженні чотирикомпонентних полімерних систем.....	224
2.4.2.3. Оптимізація складу чотирикомпонентних сумішей полімерів із застосуванням методу штрафних функцій.....	232
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	243
ДОДАТКИ. ЛІСТИНГ ПРОГРАМ	
Основні процедури та функції для розрахунків за математичними моделями.....	269

Резанова В.Г., Резанова Н.М.

**ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ
СИСТЕМ**

Редактор Резанова В.Г.

Дизайн та верстка авторські

Формат 60*84/16

Папір офсетний 80гр/м2. Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman

Умовн.-друк. арк. 12.30 Обл.- вид. арк. 10.85

Замовлення № 1016-0531

Підписано до друку 16.10.2020р.

ТОВ «Видавничий дім «АртЕк»

04050, м. Київ, вул. Юрія Ільєнко, буд. 63

Тел.. 067 440 11 37 ph-artek@ukr.net

www.book-on-demand.com.ua

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи

ДК №4779 від 15.10.14р.

*Арт***Ек**

видавничий дім

1 9 9 1