

**ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
БЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ
НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СИЛИКАТНЫХ
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

С.В. Неизвестная, А.А. Ермаков

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор С.И. Дворецкий

Ключевые слова и фразы: блочное изделие; дробный факторный эксперимент; матрица планирования; нанопериодический материал.

Аннотация: Представлен подход к построению матрицы планирования экспериментального исследования процесса синтеза блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой на основе нанопериодических мезофазных силикатов и алюмосиликатов, основанный на методе Д. Финни. Матрица планирования представлена в виде дробного факторного эксперимента для восьми факторов, каждый из которых принимает четыре уровня значений.

Введение

Одно из приоритетных направлений развития современной физической химии и химии неорганических материалов связано с разработкой методов и технологий получения материалов и изделий с нанопериодической структурой. В эту группу материалов и изделий, наряду с углеродными нанотрубками, нановолокнами и нанокристаллами [1], цеолитами [2] и некоторыми интеркалятами [3], входят и нанопериодические мезофазные силикаты и алюмосиликаты [4], синтезированные с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве темплатирующих мицеллярных структур. К достоинствам последних представителей этой группы следует отнести однороднонанопористую структуру, наличие дальнего порядка в пространственной организации, возможность варьирования химического состава в широких пределах, а как следствие – разнообразие химических свойств. Использование способности ПАВ к самоорганизации в мезофазы различной пространственной структуры самих по себе, а также при различных типах взаимодействия с другими материалами, открывает широкие перспективы молекулярного и надмолекулярного

Неизвестная Светлана Вячеславовна – аспирант кафедры «Технологии продовольственных продуктов»; Ермаков Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продовольственных продуктов», e-mail: topt@topt.tstu.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов.

дизайна, в том числе и в создании блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой. При этом ключевым моментом дизайна и точного прогнозирования свойств таких материалов является понимание механизма молекулярной сборки и выбор подходящего способа синтеза, для чего необходимо проведение многоуровневых и многофакторных экспериментальных исследований. Одной из первейших задач в организации и проведении таких исследований является составление плана эксперимента с целью минимизации необходимого числа опытов.

Проанализируем и построим с помощью средств математической статистики эффективный план эксперимента для всестороннего изучения многофакторного процесса синтеза блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов.

Формальная схема процесса синтеза

Способ получения блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой основан на дублировании сетчато-ячеистой структуры пенополиуретана (ППУ) [5]. Формальная схема этого процесса представлена на рис. 1. Первоначально проводится подготовка дублируемой матрицы ППУ с целью повышения ее сродства к мезофазным растворам на основе силикатов и алюмосиликатов, а также удаления возможных перепонок в матрице ППУ. Синтезируется ПАВ, используемое для получения мезофазы, например, на основе системы полиэтиленоксид (ПЭО) – стеариновая кислота. На основе полученного ПАВ готовится водный раствор с конечным $\text{pH} = 1 \dots 2$. В случае приготовления нанопериодических мезофазных алюмосиликатных материалов в данный раствор вводится источник алюминия, например в виде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1).

В полученный водный раствор при перемешивании вводится источник кремния, в качестве которого может быть использован тетраэтоксисилан (ТЭОС). Синтезированная дисперсная система подвергается старению, а затем нанесению на матрицу из подготовленного ППУ, при этом для инициализации процесса гелирования и образования на поверхности ППУ слоя нанопериодического мезофазного материала производится повышение pH среды до $6 \dots 7$. В процессе гелирования поддерживается определенная температура.

Полученная заготовка подвергается сначала сушке, а затем и термической обработке с целью удаления ППУ и ПАВ. В результате получается блочное изделие с высокопористой ячеистой макроструктурой на основе нанопериодических мезофазных силикатных и алюмосиликатных материалов (рис. 2).

Построение матрицы планирования эксперимента

В рассматриваемом процессе все наиболее важные технологические параметры синтеза можно подразделить на три группы: 1) параметры, определяющие тип используемой матрицы ППУ – средний диаметр ячеек $d_{\text{я}}$ (фактор X_1); 2) химический состав мезофазного силикатного и алюмосиликатного растворов – степень полимеризации ПЭО (фактор X_2), мольное отношение стеариновой кислоты к ПЭО (фактор X_3), мольное содержание окиси алюминия (фактор X_4), содержание воды (фактор X_5), содержание

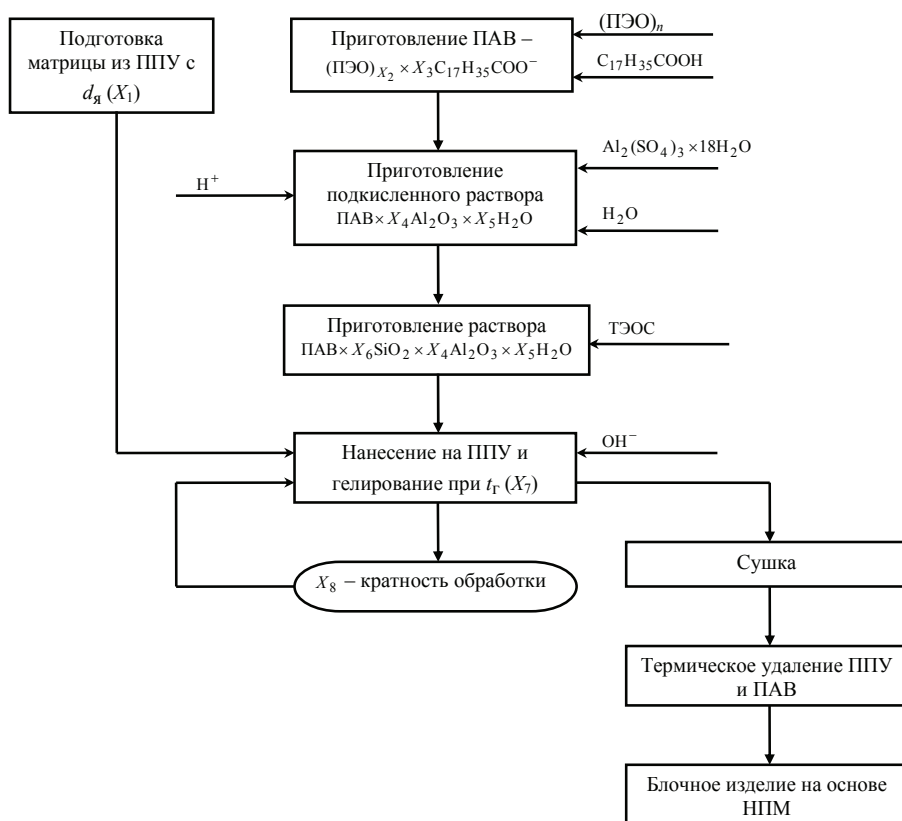


Рис. 1. Формальная схема процесса синтеза блочных изделий на основе нанопериодических мезофазных силикатных и алюмосиликатных материалов

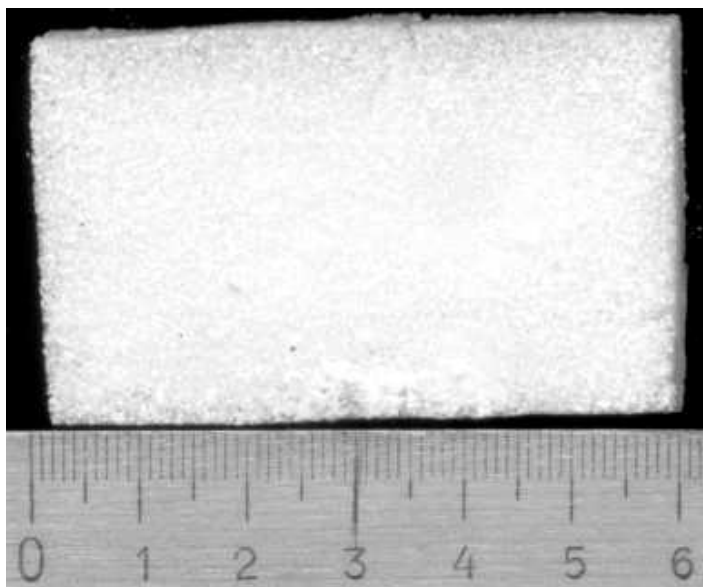


Рис. 2. Фотография блочного изделия с высокопористой ячеистой макроструктурой на основе нанопериодических мезофазных материалов

оксида кремния (фактор X_6); 3) технологические параметры обработки матрицы из ППУ и условия процесса гелирования – температура гелирования t_g (фактор X_7), кратность обработки матрицы (фактор X_8). Таким образом, общее число интересующих нас факторов, влияющих на процесс синтеза, достигает 8. Учитывая, что влияние всех вышеозначенных факторов на характеристики синтезируемых материалов заранее нам не известны, и чтобы получить с наименьшим числом опытов зависимости $f_i[X_i]$ и упростить вычисления, целесообразно осуществить построение ортогональной матрицы планирования эксперимента не на втором, а на 3–5-м уровнях в соответствии с выбранной разбивкой рабочего диапазона для всех факторов. Из литературы [6] известно, что для 8 факторов наиболее удобной для практического применения является схема ортогональных латинских прямоугольников с 4 уровнями с общим числом вариантов опытов, равным 32. Применение такого подхода позволяет существенно сократить число опытов, так как полный факторный эксперимент для такого числа факторов и уровней составил бы соответственно 65536 опытов.

Построение схемы планирования дробного факторного эксперимента (ДФЭ) для 4 уровней может быть осуществлено по методу Д. Финни [6]. Суть этого метода заключается в том, что план ДФЭ вида 4^{n-p} (где n – число факторов, p – число связей) может быть представлен в виде плана ДФЭ 2^{2n-2p} , в котором каждый фактор X_i , принимающий 4 уровня, представляется в виде двух квазифакторов α_i, β_i , принимающих только 2 уровня. После составления плана ДФЭ 2^{2n-2p} делается обратный переход от квазифакторов к исходным факторам по формуле $X_i = 2\alpha_i + \beta_i$. Вышеописанная процедура была осуществлена с использованием средств MatLab и в частности функции *fracfact*, генерирующей матрицу дробного факторного эксперимента для произвольного числа факторов, изменяющихся на двух уровнях. Полный листинг программы на языке MatLab приведен ниже.

Листинг программы

```

settings=fracfact('a b c d e abc abd abe acd ace ade abcd abce abde acde abcde');
settings=settings';
x=zeros(8,32);
for i=1:8
    for j=1:32
        x(i,j)=2*settings(2*i-1,j)+settings(2*i,j);
        if x(i,j)==-3
            x(i,j)=1;
        elseif x(i,j)==-1
            x(i,j)=2;
        elseif x(i,j)==1
            x(i,j)=3;
        elseif x(i,j)==3
            x(i,j)=4;
        end
    end
end
x=x';

```

В результате выполнения данной программы была получена матрица планирования эксперимента для 8 факторов, каждый из которых представлен на 4 уровнях значимости с общим числом опытов, равным 32.

Обработка результатов и оценка их адекватности

Представление результатов проведенных экспериментальных исследований на основании построенного плана может быть выполнено с использованием аддитивного уравнения вида

$$Y = b_0 + f_1[X_1] + \dots + f_8[X_8],$$

где $f_i[X_i]$ – уравнение X_i , которое может быть представлено в виде линейного, нелинейного или решетчатого уравнения вида

$$f_i[X_i] = \begin{cases} b_{i1} & \text{при } X_i = X_{i1}; \\ b_{i2} & \text{при } X_i = X_{i2}; \\ b_{i3} & \text{при } X_i = X_{i3}; \\ b_{i4} & \text{при } X_i = X_{i4}. \end{cases}$$

Величины коэффициентов эффектов b_{ik} и значение b_0 могут быть найдены по формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N Y_u}{N};$$

$$b_{ik} = \frac{\sum_{u=1}^N Y_{iu}^k}{N/m} - b_0,$$

где Y_{iu}^k – выход в u -м варианте плана, где i – фактор находится на k -уровне; m – число уровней каждого фактора. Доверительный интервал для оценки значимости и достоверности коэффициентов может быть определен по соотношению

$$\lambda = t \sqrt{\frac{\sigma^2}{\gamma N/m}},$$

где σ^2 – дисперсия процесса; t – критерий Стьюдента, в нашем случае равный 2,73 для числа степеней свободы равном $\eta = N - n(m-1) - 1 = 32 - 8 \cdot (4-1) - 1 = 7$; γ – количество повторений опытов в каждом варианте синтеза ($\gamma = 8$).

Таким образом, предложенный подход к построению дробного факторного эксперимента является эффективным способом снижения трудоемкости экспериментального исследования процесса синтеза блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой на основе нанопериодических мезофазных силикатов и алюмосиликатов.

Список литературы

1. Pierson, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications / H.O. Pierson. – Park Ridge : Noyes Publications, 1993. – 402 p.
 2. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – 782 с.
 3. Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications / C.C. Koch [and others]. – Cambridge : Cambridge university press, 2007. – 365 p.
 4. Canham, L. Properties of Porous Silicon / L. Canham. – London : The Institution of Electrical Engineers, 1997. – 417 p.
 5. Белов, С.В. Пористые проницаемые материалы : справочник / С.В. Белов. – М. : Металлургия, 1987. – 335 с.
 6. Яворский, В.А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных / В.А. Яворский. – Долгопрудный : Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та (гос. ун-т), 2006. – 24 с.
-

Design of the Experiment for Research into the Process of Block Products Synthesis on the Basis Nanoperiodical Silicate and Alumosilicate Materials

S.V. Neizvestnaya, A.A. Ermakov

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: block product; fractional factorial experiment; nanoperiodical material; planning matrix.

Abstract: The paper proposes the approach to the construction of planning matrix for the experimental research into the process of synthesis of block products with high porous cellular macrostructure on the basis nanoperiodical silicates and alumosilicates; the approach is based on D. Finney's method. The planning matrix is presented in the form of fractional factorial experiment for eight factors, each of which accepts four levels of values.

© С.В. Неизвестная, А.А. Ермаков, 2011