

УДК 678.762.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ  
МНОГОФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ**

Р.Э. МУСТАФАЕВА \*

---

Методом многофакторного планирования процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина установлено, что наилучший выход модифицированного каучука – при проведении реакции в течение 6 часов, температуре 65<sup>0</sup>С и добавлении в реакционную массу 0.07066 mol эпихлоргидрина.

**Ключевые слова:** *бутадиен-стирольный каучук, олигоэпихлоргидрин, планирование эксперимента, модификация.*

---

**Введение.** Исследование является экспериментом, если входные переменные изменяются исследователем в точно учитываемых условиях, позволяя управлять ходом опытов и воссоздавать их результаты каждый раз при повторении с точностью до случайных ошибок [1-3]. Под планированием эксперимента понимается процедура выбора числа опытов и условий их проведения, необходимых для решения поставленной задачи с требуемой точностью. Все переменные, определяющие изучаемый объект, изменяются одновременно по специальным правилам. Результаты эксперимента представляются в виде математической модели, обладающей определенными статистическими свойствами, например минимальной дисперсией оценок параметров модели [4-8]. В многофакторных планах одновременно варьируется несколько факторов, а не каждый в отдельности.

В планировании эксперимента сам эксперимент рассматривается как объект исследования и оптимизации. Здесь осуществляется оптимальное управление ведением эксперимента; в зависимости от характера изучаемого объекта и целей исследования обоснованно выбираются тип планирования эксперимента, метод обработки данных.

---

\* Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности.

Планирование многофакторных экспериментов – новый подход к организации и проведению экстремальных исследований сложных систем. Планирование эксперимента позволяет соразмерить число опытов поставленной задаче.

Планирование многофакторных экспериментов с сокращением перебора вариантов является мощным средством повышения эффективности исследований и уменьшения затрат времени и средств на эксперимент [9-11].

**Цель статьи** – спланировать процесс модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина извлечением максимума информации при заданных затратах на эксперимент и минимизации затрат при получении информации, достаточной для решения задач.

**Решение задачи.** Методом планирования многофакторного эксперимента получена математическая модель процесса химической модификации бутадиен-стирольного каучука олигоэпихлоргидрином.

На реакцию взаимодействия бутадиен-стирольного каучука с олигоэпихлоргидрином и на выход модифицированного каучука влияют следующие факторы:  $Z_1$  – время реакции, час;  $Z_2$  – температура реакции, °С;  $Z_3$  – содержание ЭХГ в растворе, моль; концентрация раствора БСК в бензоле постоянна (5%-ный раствор бензола).

Для усовершенствования процесса использован симплексный метод планирования экспериментов, который позволяет в любое время введение в эксперимент еще одного фактора, не учтенного в процессе предварительных опытов [2]. Это необходимо в тех случаях, когда изучаемый процесс рассматривается в зависимости только от «X» факторов (в то время как он зависит еще от (X+1)-го фактора, и величина этого (X+1)-го фактора по каким-то причинам не вписывается в эксперимент). При этом в эксперимент по существу вводят только одну точку, которая вместе с исходными образует симплекс уже в (X+1) пространстве.

Из предварительных опытов была выбрана исходная точка – центр начального симплекса и масштабы по осям переменных факторов. Основной уровень и интервалы варьирования факторов приведены в таблице 1.

Произведем преобразование координат, приводящее «натуральные переменные к безразмерным», используя формулу кодирования:

$$X_j = \frac{Z_i \cdot Z'_i}{\Delta Z_j} \quad (1)$$

Для практического использования симплексной матрицы заранее подсчитали числовые значения ее элементов.

Используя выделенную часть числовой матрицы симплекса (X) и формулы кодирования, получим матрицу исходного комплекса 5 натуральных переменных.

В табл.2 приведена матрица исходного симплекса в натуральном масштабе и получены экспериментальные данные по содержанию связанного хлора в результате проведения опытов в точках симплекса (строка опытов № 1-6). Каждый опыт в матрице симплекса повторен два раза, т.е. средние экспериментальные значения содержания хлора получены по двум параллельным измерениям (табл.2).

Как видно из табл.2, наилучшим является опыт №4. Заменяем точку 4 ее зеркальным отражением точкой 7 и найдем условия для проведения нового опыта взамен исключительного.

Условия проведения опыта в отраженной точке находим с помощью формул.

$$X_j^{(k+2)} = 2 \cdot X_j^{(c)} - X_j^{(e)} \quad j=1, 2, 3, \dots, k \quad (2)$$

$$X_j^{(c)} = \frac{\sum_{i=1}^{k+1} X_j^{(i)}}{k} \quad i=e \quad (3)$$

Сначала находим координаты точки 2 – центра грани, образованной точками 1,2,3,5,6.

Таким образом, точка 7 вместе с оставшимися образует симплекс 1, 2, 3, 5, 6, 7 (см. табл.2). После проведения опытов в точке 7 наилучшей точкой симплекса 1, 2, 3, 5, 6, 7 оказалась точка 5. Ее отражение относительно грани 1, 2, 3, 6, 7 дает условия следующего опыта и т.д. Опыты № 8 и 9 были рассчитаны и проведены вместо худших по результату опытов № 5 и 6, соответственно. Результаты этих экспериментов отражены в табл.3. Из данных таблицы видно, что система симплексов начинает вращаться вокруг некоторой точки (5,0-5,2% связанного хлора), которая близка к наиболее высокому критерию качества (опыт № 7).

Повторяем опыт № 7, имеющий наиболее высокое значение критерия качества. Повторный эксперимент повторяет эту величину, что означает, что мы уже находимся в точке оптимума, т.е. симплекс закруглился. Поэтому после опыта № 3 было решено добавить еще один фактор, а именно:  $Z_i$  – концентрация БСК в растворе, %.

До сих пор фактор  $Z_6$  поддерживался на постоянном уровне ( $Z_6= 5\%$ ). Для того чтобы ввести этот фактор в схему планирования, необходимо дополнить серию опытов, входящих в симплекс 1, 2, 3, 7, 8, 9 опытом №10. За единицу варьирования принимаем  $\Delta Z_6 = 2\%$ , за основной уровень  $Z_6 = 5\%$ . Тогда формула кодирования для фактора  $Z_i$  будет иметь вид:

$$X_6 = \frac{Z_6 - 5}{2} \quad X_6=0 \quad (4)$$

Высоту шестимерного комплекса получили по формуле

Таблица 1

Уровень и интервалы варьирования факторов

	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
$Z_i$	6,0	6,5	0,0540
$\Delta Z_j$	2,0	15	0,0162

Таблица 2

Матрица исходного симплекса

№ опыта	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
1.	7,0	69	0,0573
2.	5,0	69	0,0573
3.	6,0	56	0,0573
4.	6,0	65	0,0441
5.	6,0	65	0,0540
6.	6,0	65	0,0540
7.	6,0	65	0,0679

Таблица 3

Матрица последующего симплекса

№ опыта	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	У, %
1.	7,0	69	0,0373	3,5
2.	5,0	69	0,0573	3,6
3.	6,0	56	0,0573	6,0
7.	6,0	65	0,0679	6,8
8.	6,0	65	0,0635	5,2
9.	6,0	65	0,0673	5,0
10.	6,0	65	0,0618	5,2

$$h_k = \frac{k+1}{\sqrt{2k(k+1)}} \quad (5)$$

где:  $k$  – размерность симплекса. При  $k=6$  имеем  $h_6=0,764$ .

Рассчитаем значения других факторов для опыта № 10. Значения первых пяти факторов находим как среднее арифметическое из соответствующих значений координат матрицы симплекса 1, 2, 3, 7, 8, 9 (см.табл.3).

$$Z_1^{(10)} = Z_1^{(0)} = 6,0 \text{ час} \quad Z_2^{(10)} = Z_2^{(0)} = 65^0 \text{ C} \quad (6)$$

$$Z_3^{(10)} = 0,0618; \quad Z_4^{(10)} = 0,000537; \quad Z^{(10)} = 0,688 \quad (7)$$

Значение дополнительного фактора находим, используя формулу перехода:

$$Z_6^{12} = 5 + 2X_6^{(12)} = 5 + 2(X_6^{(0)} + h_6) = 5 + 2(0 + 0,764) = 6,50\% \quad (8)$$

Опыт № 10 совместно с точками 1, 2, 3, 7, 8, 9 образует уже шестимерный симплекс 1, 2, 3, 7, 8, 9, 10. После реализации опыта и проведения анализа полученных результатов принимаем решение завершить процесс, так как возобновление процесса «отражения» уже с учетом шести варьируемых факторов нецелесообразно вследствие того, что полученный результат опыта №10 ( $y=5,2$  % хлора) с учетом уже шести факторов почти на 2% хуже результата опыта № 7. Таким образом, в качестве оптимального рекомендуются условия процесса опыта № 7. Для составления (вывода) уравнения регрессии рассчитаем значения варьируемых факторов в безразмерном виде по формулам кодирования. Полученные значения  $X_{ij}$  приведены в табл.4

Таблица 4

Значение варьируемых факторов по формулам кодирования

№ опытов	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y^*$	$y_i$
1.	0,5	0,2867	0,2037	3,5	3,49
2.	-0,5	0,2867	0,2037	3,6	3,39
3.	0	-0,58	0,2037	6,0	6,04
4.	0	0	-0,611	0,75	0,77
5.	0	0	0	3,3	3,26
6.	0	0	0	3,4	3,34
7.	0	0	0,8580	0,8	7,04
10.	0	0	0,4815	5,2	5,47

Симплексные планы – насыщенные планы, число опытов в которых равно числу коэффициентов в уравнении регрессии. Коэффициенты регрессии определяются по формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}; \quad b_j = 2 \sum_{i=1}^N X_{ij} y_i \quad (9)$$

где  $N=k+1$  – число опытов;  $k$  – размерность симплекса (число факторов).

Рассчитанные по этим уравнениям (опыты № 1-6) коэффициенты регрессии оказались равными:

$$e_0 = 3,378; \quad e_3 = 4,236; \\ e_1 = 0,20; \quad e_4 = 0,132$$

$$e_2 = - 3,061; e_5 = - 0,06.$$

Тогда уравнение регрессии имеет вид (в безразмерных единицах):

$$\hat{y} = 3,375 + 0,20X_1 - 3,061 \cdot X_2 + 4,296 \cdot X_3 + 0,132 \cdot X_4 - 0,06X_5 \quad (10)$$

Проводим статистический анализ полученных результатов. Исходные данные для такого анализа и некоторые результаты расчетов приведены в табл.5.

Таблица 5

Исходные данные для статистического анализа

№ опыта	У <sub>1</sub>	У <sub>2</sub>	$\bar{Y}_{экс.}$	$S_i^2$	$\hat{Y}_{расч.}$	$(\bar{y} - \hat{y})^2$
1.	4,25	2,75	3,5	1,1250	3,49	0,0169
2.	2,9	4,3	3,6	0,98	3,39	0,0529
3.	6,35	5,65	6,0	0,245	6,04	0,000625
4.	0,57	0,93	0,75	0,0647	0,77	0
5.	2,65	3,95	3,3	0,845	3,26	0,00652
6.	4,0	2,8	3,4	1,72	3,34	0,000625
	-	-	-	3,9788	-	0,07667

Проверяем однородности дисперсии  $S_i^2$  по критерию Кохрена. Сумма дисперсии равна:

$$\sum_{i=1}^6 S_i^2 = 3,9798; \quad S_i^2 = \frac{\sum_{m=1}^m (y_{in} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (11)$$

где  $m=2$  – число параллельных опытов.

Критерий Кохрена будет:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{1,125}{3,9788} = 0,2827 \quad (12)$$

Табличное значение критерия Кохрена для уровня значимости  $P=0,05$  и чисел степеней свободы  $f_1=1$  и  $f_2=6$ , так как  $(f_1=m-1)$ ;  $(f_2=N=6)$ /

$$G_{1-p}(f_i : S_i) = G \cdot 0,95(1,6) = 0,7808 \quad (13)$$

Следовательно, дисперсии однородны и дисперсия воспроизводимости определяется как средняя арифметическая:

$$S_{воспр.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{N} = \frac{3,9788}{6} = 0,6633 \quad (14)$$

При этом число степеней свободы дисперсии воспроизводимости равно:

$$f_{воспр.} = N(m-1) = 6(2-1) = 6 \quad (15)$$

Оценим значимость полученных коэффициентов уравнения регрессии по критерию Стьюдента. Для симплексного плана дисперсия коэффициентов рассчитывается по формуле:

$$S_{bj}^2 = 2 \cdot S_{воспр.}^2 \quad (16)$$

т.е. коэффициенты уравнения регрессии, полученные по симплексному плану, определяются с меньшей точностью.

$$S_{bj}^2 = 2 \cdot 0,6633 = 1,3266, \quad S_{bj} = 1,1518 \quad (17)$$

Определяем  $t$  – отношение для всех коэффициентов уровня регрессии:  $t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}}$ , которое сравнивается с табличным  $t_{1-p}(f)$ , где  $f = N(m-1)$ . Если  $t_j < t_{1-p}(f)$ , то соответствующий коэффициент  $b_j$  как незначимый отсеивается из уравнения регрессии.

$$t_0 = \frac{3,375}{1,1518} = 2,930 \quad t_3 = \frac{4,296}{1,1518} = 3,7298 \quad (18)$$

$$t_1 = \frac{0,20}{1,1518} = 0,1736 \quad t_4 = \frac{0,132}{1,1518} = 0,1146 \quad (19)$$

$$t_2 = \frac{3,061}{1,1518} = 2,6576 \quad t_5 = \frac{0,06}{1,1518} = 0,0521 \quad (20)$$

Табличное значение критерия Стьюдента  $t_{0,05}(6) = 2,57$ . Таким образом, коэффициенты  $b_1$ ,  $b_4$  и  $b_5$  незначимы, т.е. определенные для них  $t$  – отношения меньше табличного. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии примет вид:

$$\hat{y} = 3,375 - 3,061 \cdot X_2 + 4,296 \cdot X_3 \quad (21)$$

Проверяем адекватность этого уравнения по критерию Фишера. Дисперсия адекватности определяется по уравнению:

$$S_{ад.}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y})^2}{N - \ell} \quad (22)$$

где  $\ell=3$  – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Табличные значения критерия Фишера для  $p = 0.05$ .

$f_1 = N - \ell = 6 - 3 = 3$  - число степеней свободы дисперсии адекватности.

$f_2 = N(m - 1) = 6 \cdot 1 = 6$  - число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Если  $F < F_{1-p}(f_{ij}, S_i)$ , то уравнение адекватно эксперименту.

Табличное значение критерия Фишера  $p = 0,05$ ;  $f_1 = 3$ ,  $f_2 = 6$  будет  $F_{0,95}(3,6) = 4,8$  и уравнение регрессии, таким образом, адекватно эксперименту.

Теория планирования многофакторного эксперимента позволяет разработать методику проведения необходимых экспериментов и получить нужные зависимости. Каждая гори-

горизонтальная строка матрицы – это условия опыта. Условия опытов чрезвычайно разнообразны. Известно, что при планировании многофакторного эксперимента все факторы изменяются одновременно.

Планирование опытов методом многофакторного эксперимента было осуществлено на основе экспериментального плана. Традиционным способом были проведены эксперименты в лабораторном реакторе, вследствие чего составлена матрица планирования.

В таблицах 6 и 7 показан основной уровень факторов, изменение пределов и дана матрица планирования многофакторного эксперимента.

Таблица 6

Основной уровень факторов и изменение пределов

Название	Масштабы естественных факторов		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Главный уровень	5,0	63	0,07
Изменение предела	1,0	2	0,002
Нижний предел изменения	4,0	61	0,068
Верхний предел изменения	6,0	65	0,072

Таблица 7

Матрица планирования эксперимента и результаты опытов

№	Кодированные значения независимых переменных			Вход			Выход	
				Натуральные значения			Y <sub>min</sub> , гр.	Y <sub>max</sub> , гр.
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub> , Час.	Z <sub>2</sub> , °C	Z <sub>3</sub> , моль.		
1	-1	-1	-1	6,0	65	0,0540	3,49	3,50
2	+1	-1	-1	8,0	65	0,0540	3,39	3,60
3	-1	+1	-1	6,0	75	0,0540	6,04	6,40
4	+1	+1	-1	8,0	75	0,0540	0,77	0,79
5	-1	-1	+1	6,0	65	0,0702	3,34	5,20
6	+1	-1	+1	8,0	65	0,0702	7,04	7,50
7	-1	+1	+1	6,0	75	0,0702	5,47	6,50
8	+1	+1	+1	8,0	75	0,0702	5,60	6,70
9	-1,68	0	0	10,08	70	0,0621	3,415	4,35
10	+1,68	0	0	13,44	70	0,0621	5,2517	5,55
11	0	-1,68	0	7,0	109,2	0,0621	5,755	5,45
12	0	+1,68	0	7,0	126,0	0,0621	3,185	3,75
13	0	0	-1,68	7,0	70	0,0972	6,14	6,2
14	0	0	+1,68	7,0	70	0,1179	7,16	7,4
15-20	0	0	0	7,0	70	0,0621	6,1	6,4

Как известно, процесс модификации выражается следующим уравнением регрессии:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 \quad (23)$$

Здесь x - фактор процесса, b - коэффициенты уравнения. Показанные коэффициенты характеризуют линии факторов взаимодействия влияющего эффекта.

По уравнению регрессии (23) рассчитаны коэффициенты, в результате выведено следующее уравнение регрессии:

$$(Y_2)_{\max} = 7,18 + 0,062 \cdot x_1 - 0,01 \cdot x_2 + 2,96 \cdot x_3 - 0,024 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (24)$$

$$(Y_2)_{\max} = 7,2038$$

Статистически проанализировано уравнение регрессии: а) неточности опыта; б) соответствие коэффициентов уравнения регрессии; в) адекватность модели для рассмотренного процесса.

Эксперименты дисперсного планирования с центра матрицы были выявлены на основе проведенных параллельно опытов:

$$S^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m (Y_k - Y_{or})^2 = 0,00186$$

где  $m$  – число параллельных опытов  $Y_{or}$  – среднее значение выхода.

Распределение коэффициента уравнения регрессии выражено следующей формулой:

$$S^2_b = S^2/N = 0,000093 \quad (25)$$

Полученные результаты позволяют на основе критерия Стьюдента найти правильный предельный коэффициент:

$$|b_1| = \frac{t \cdot S_{or}}{\sqrt{N}} = t \cdot S_b^2 = 0,000093 \cdot 2 = 0,000186 \quad (26)$$

Здесь  $t=1,7-3$  изменяется в пределах. Таким образом, получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 7,18 + 0,062 \cdot x_1 - 0,01 \cdot x_2 + 2,96 \cdot x_3 - 0,024 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (27)$$

Расчеты показывают, что показатели  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  непригодны. Для проверки адекватности предлагаемой математической модели процесса модификации использована следующая формула:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_1 - Y_{hes})}{N-1} = 0,00364 \quad (28)$$

Здесь  $l$  – число пригодных коэффициентов  $l=5$ .

Критерий Фишера определяется по следующей формуле:

$$F = S_{ad}^2 / S^2 = \frac{0,00364}{0,00186} = 1,956 \quad (29)$$

Если значения свободных критериев  $f_1=2$  и  $f_2=3$ , тогда табличные значения критерия Фишера:  $F(12,3)=8,74$

Из неравенства  $F_c > F = 8,74 > 1,956$  следует адекватность предлагаемой математической модели процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигоэпихлоргидрином.

На основе предлагаемой математической модели осуществлена оптимизация данного процесса. Выявлены оптимальные значения показателей технологического процесса. Значения оптимального показателя выхода установлены:  $Y_{op} = 6,751$  гр.



Максимальному выходу соответствуют оптимальные значения показателей:

$$x_1=6,0 \text{ час.}, x_2=65^{\circ}\text{C}, x_3=0,07066 \text{ моль.}$$

**Заключение.** Методом многофакторного планирования процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина установлено, что наилучший выход модифицированного каучука достигается при проведении реакции в течение 6 часов, температуре  $65^{\circ}\text{C}$  и в реакционной массе 0.07066 моль эпихлоргидрина. Проведенные в условиях оптимального режима опыты подтверждают достоверность полученных результатов. Метод планирования многофакторных экспериментов сокращает количество опытов, при этом уменьшая затраты времени и средств на эксперименты. Данный метод повышает эффективность исследований и позволяет получить модифицированный олигомером эпихлоргидрином бутадиен-стирольный каучук с максимальным выходом.

## REFERENCES

1. **Onishhenko Z.V.** Modifikaciya elastomerov soedinenijami s epoksidnymi, gidroksilnymi i aminogruppami. Tem.obzor. - M.:Sniiteneftehim, 1984. – 72 s.  
**Онищенко З.В.** Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. Тем.обзор. - М.:Дниитэнефтехим, 1984. – 72 с.
2. **Doncov A.A., Kanauzova A.A., Litvinova T.V.** Kauchuk-oligomernye kompozicii v proizvodstve rezinovyh izdelij. - M.: Himiya, 1986.-216s.  
**Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В.** Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. - М.: Химия, 1986.-216с.
3. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Metody optimizacii eksperimenta v himii i himicheskoj tehnologii. - M., 1985. - 327 s.  
**Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии. - М., 1985. - 327 с.
4. **Bonder A.G.** Matematicheskoe modelirovanie v himicheskoj tehnologii. - Kiev: Vsh, 1973. – 215 s.  
**Бондёр А.Г.** Математическое моделирование в химической технологии.- Киев: Вш, 1973. – 215 с.
5. **Kuzichkin N.V. i dr.** Metody i sredstva avtomatizirovannogo rascheta himiko-tehnologicheskikh sistem. - L.: Himiya, 1981. – 152 s.  
**Кузичкин Н.В. и др.** Методы и средства автоматизированного расчета химико-технологических систем. - Л.: Химия, 1981. – 152 с.
6. **Ruzinov L.P., Slobadchinova R.I.** Planirovanie eksperimenta v himii i himicheskoj tehnologii. - M.: Himiya, 1980. – 280 s.  
**Рузинов Л.П., Слободчинова Р.И.** Планирование эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1980. – 280 с.
7. **Hartman K., Leckij E., Shefer V.** Planirovanie eksperimenta v issledovanii tehnologicheskikh processov. - M.: Mir, 1977. – 552 s.  
**Хартман К., Лецкий Э., Шефер В.** Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. - М.: Мир, 1977. – 552 с.
8. **Bilalov Y.M., Abdullaeva I.T., Kaibova T.M., Yusubov F.V.** Issledovanie sinteza modifitsirovannogo FFP oligomera i ego otverzheniya metodom planirovaniya mnogofaktornogo eksperimenta // Azerb. him. zhurn., №1, 2003, s. 160-164.  
**Билалов Я.М., Абдуллаева И.Т., Каибова Т.М., Юсубов Ф.В.** Исследование синтеза модифицированного ФФП олигомера и его отверждения методом планирования многофакторного эксперимента // Азерб. хим. журн., №1, 2003, с. 160-164.
9. **Bilalov Y.M., Yusubov F.V., Mamed Gasanzade D.S.** Issledovanie svojstv kompozicij na osnove modifitsirovannyh elastomernyh smesey // Azerb.him.zhurn., №4, 2003, s. 38-41.  
**Билалов Я.М., Юсубов Ф.В., Мамед Гасанзаде Д.С.** Исследование свойств композиций на основе модифицированных эластомерных смесей // Азерб.хим.журн., №4, 2003, с. 38-41.
10. **Bilalov Y.M., Yusubov F.V., Ragimova A.A.** Issledovanie svojstv elektroprovodjashhih kompozicij na osnove modifitsirovannyh smesey termoplastov mnogofaktornym planirovanem // Izv. VTV Azerb., №3, 2003, s. 38-42.  
**Билалов Я.М., Юсубов Ф.В., Рагимова А.А.** Исследование свойств электропроводящих композиций на основе модифицированных смесей термопластов многофакторным планированием // Изв. ВТВ Азерб., №3, 2003, с. 38-42.