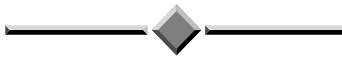


МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ



DOI:

УДК 678.767

О.І. Буря, к.т.н., професор, ol.burya@gmail.com

К.А. Єр'оміна, к.т.н., ст. наук. спів., eka.yeriomina@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ВИКОРИСТАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФІТОПЛАСТІВ

У статті досліджено теплофізичні властивості графітопластів на основі ароматичного поліаміду фенілон. Знайдено математичні моделі, які адекватно описують залежність теплофізичних властивостей графітопластів від температури середовища і вмісту графіту. Показано, що максимум параметру оптимізації доводиться на максимальні температуру середовища та вміст графіту.

Ключові слова: графітопласти; ароматичний поліамід; питома теплоємність; теплопровідність; метод математичного планування експерименту.

Thermophysical properties of graphite plastics based on aromatic polyamide phenylone are investigated in the article. Mathematical models that adequately describe the dependence of the thermophysical properties of graphite plastics on the temperature of the medium and the content of graphite are found. It is shown that the maximum of the optimization parameter is observed at the maximum temperature of the medium and the content of graphite.

Keywords: graphite plastics; aromatic polyamide; specific heat; thermal conductivity; method of mathematical experiment planning.

Постановка проблеми

Інтенсивний розвиток промисловості, нових технологій і техніки вимагає створення нових поколінь конструкційних і композиційних матеріалів. Розвиток світової хімічної промисловості в третьому тисячолітті характеризується бурхливим ростом індустрії полімерних матеріалів. У зв'язку з цим все більш актуальними стають як розробка нових типів в'язучих з підвищеними тепло- і термостійкістю, так і систематичні дослідження, спрямовані на максимальне використання потенційних можливостей наявних видів полімерних матеріалів шляхом їх модифікації, наповнення або армування волокнами, оптимізації технологічних параметрів, виявлення умов, при яких компоненти композицій, при сумісній роботі, здатні надати синергетичного ефекту.

У той же час особливу увагу приділяють процесам теплоперенесення в полімерних матеріалах, оскільки вони мають велике практичне значення у зв'язку з тим, що полімери характеризуються найменшою теплопровідністю в порівнянні з іншими матеріалами, що викликає небезпеку накопичення теплоти у виробках з них та деструкції, особливо, під впливом механічного навантаження.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

В останні роки за кордоном спостерігаються дуже високі темпи розвитку дослідницьких робіт в області КМ [1—5]. Розробка КМ обумовлена необхідністю створення матеріалів з новими властивостями, причому завдяки можливості комбінування в співвідношеннях і виборі матриці та наповнювачів, з'явилася реальна можливість отримання КМ з наперед заданими властивостями [6]. Про актуальність досліджень в даному напрямку свідчить виділення даних робіт в число пріоритетних у багатьох країнах, від вирішення яких залежить їх технічний прогрес. Так, в Японії з 2013 року інноваційно-технологічний розвиток є однією з ключових областей, що визначає головні завдання уряду і всіх його відомств щодо створення сприятливих умов для економічного зростання і соціального прогресу. Аналогічні комплексні цільові програми з 2016 року розроблено і в США, Китаї та Росії [7]. Їхньою метою є отримання КМ економічних з точки зору виробництва і витрат сировинних ресурсів, які мають необхідну міцність і інші функціональні властивості для використання в автомобіле- і літакобудуванні, промисловості та житловому будівництві, в якості конструкційних матеріалів, які не забруднюють навколишнє середовище, безпечні, не токсичні і т.д.

Формулювання мети роботи

У зв'язку з зазначеним вище, мета роботи полягала у дослідженні теплофізичних властивостей графітопластів на основі ароматичного поліаміду в залежності від ступеня наповнення графітом. Оскільки експериментальні дослідження, пов'язані з оптимізацією складу матеріалів, є, як правило, громіздкими і багатофакторними, що веде до великих витрат часу і ресурсів, дослідження теплофізичних властивостей графітопластів проводили з використанням методів математичної статистики, які дозволяють адекватно оцінити досліджувані процеси при меншій кількості експериментів.

Виклад основного матеріалу

Об'єкти та методи дослідження

Як полімерну матрицю для виготовлення графітопластів використовували ароматичний поліамід фенілон марки С-2 (ТУ 6–05–221–226–72) — один з перспективних термостійких полімерів, працездатний до температури 300 °С, що викликає до нього особливий інтерес як до в'язучого. В якості наповнювача використовували графіт сріблястий марки ГС-2. Ступінь наповнення складала 10—60 мас. %.

Технологія отримання графітопластів включала підготовку сировини — дозування вихідних компонентів, послідовне змішування композицій вобертвому електромагнітному полі за допомогою нерівновісних феромагнітних часток, формування у виробі методом компресійного пресування.

Питома теплоємність (ΔC , кДж/кг·°С) визначали на приладі ИТ-С-400, теплопровідність (λ , Вт/м·°С) — на ИТ- λ -400, відповідно до ГОСТ 23630.1-79. Дослідження теплофізичних властивостей проводили у температурному інтервалі 50—250 °С.

Обговорення результатів

Поставленої мети досягали шляхом використання статистичних методів постановки активного експерименту, а саме з використанням ортогонального композиційного планування 2-го порядку ступені 3² [8].

Параметрами оптимізації обрані питома теплоємність та теплопровідність графітопластів. Досліджувані процеси описували функціональними залежностями: $y(\Delta C) = f(x_1, x_2)$, $y(\lambda) = f(x_1, x_2)$, де варійованими незалежними факторами виступали: температура середи (x_1) та вміст графіту (x_2).

Для спрощення розрахунків значення дозувань досліджуваних факторів перетворювали в умовні одиниці та встановлювали так, щоб при переводі в умовний масштаб вони відповідали -1; 0; +1 за формулою

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{n},$$

де x_i — кодоване значення фактору, X_i та X_{i0} — верхній та основний рівні варіювання факторів, відповідно, n — крок варіювання факторів.

Результати розрахунку вихідних дозувань досліджуваних компонентів зведені у табл. 1.

Таблиця 1. Вихідні дані для планування експерименту

Фактори	Символ	Позначення	Крок варіювання (n)	Рівні варіювання		
				-1	0	+1
Температура середи	T, K	x_1	150	50	150	250
Вміст графіту	C, мас. %	x_2	30	0	30	60

Відповідно до прийнятого плану математичного експерименту (табл. 2) було проведено 9 дослідів (N), кожен з яких повторювали тричі ($k = 3$) у рандомізованому порядку для повного виключення системних похибок.

Таблиця 2. Матриця планування з розрахунковими стовбцями взаємодії факторів

Номер дослідів	Значення змінних в умовному масштабі						Значення змінних у натуральному масштабі		
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	x_1	x_2	
Ядро плану	1	1	1	1	0,333	0,333	250	60	
	2	1	-1	1	-1	0,333	0,333	50	60
	3	1	1	-1	-1	0,333	0,333	250	0
	4	1	-1	-1	1	0,333	0,333	50	0
Зоряні точки	5	1	1	0	0	0,333	-0,667	250	30
	6	1	-1	0	0	0,333	-0,667	50	30
	7	1	0	1	0	-0,667	0,333	150	60
	8	1	0	-1	0	-0,667	0,333	150	0
Центр плану	9	1	0	0	0	-0,667	-0,667	150	30

Математичний опис залежностей питомої теплоємності та теплопровідності графітопластів відобраних варійованих факторів пропонувалося шукати у вигляді рівняння регресії, представленого поліномом другого порядку:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2,$$

де y — розрахункове значення параметру оптимізації, b_i та b_{ij} — коефіцієнти рівняння регресії.

На підставі отриманих експериментальних даних (табл. 3) розраховували середнє значення функції відгуку \tilde{y}_j :

$$\tilde{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}, \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Таблиця 3. Експериментальні та розрахункові значення параметру оптимізації

№ дослідів	для питомої теплоємності					для теплопровідності				
	y_1	y_2	y_3	середнє	розрахункове	y_1	y_2	y_3	середнє	розрахункове
				\tilde{y}_j	y_j^p				\tilde{y}_j	y_j^p
1	1,98	2,03	2,01	2,01	2,03	1,87	2,19	1,84	1,97	1,94
2	0,82	0,94	0,76	0,84	0,77	1,52	1,55	1,40	1,49	1,49
3	1,61	1,48	1,57	1,55	1,67	0,37	0,35	0,36	0,36	0,36
4	1,12	1,16	1,21	1,16	1,19	0,29	0,32	0,27	0,29	0,32
5	2,11	2,12	2,15	2,13	1,98	1,00	0,99	1,03	1,01	1,04
6	1,05	1,07	1,03	1,05	1,10	0,90	0,83	0,76	0,83	0,80
7	1,58	1,52	1,47	1,52	1,57	1,65	1,69	1,59	1,65	1,67
8	1,69	1,73	1,82	1,75	1,60	0,32	0,33	0,32	0,32	0,30
9	1,71	1,57	1,59	1,62	1,72	0,88	0,84	0,90	0,87	0,87

Дисперсії паралельних дослідів розраховували за формулами:

$$S_j^2 = \frac{S_{B.}^2}{\sum_{i=1}^N x_i}$$

де $S_{B.}^2$ — дисперсія відтворюваності, яку розраховували за дослідями в центрі плану за формулою:

$$S_{B.}^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{9i} - \bar{y})^2.$$

Розраховані значення дисперсій подано у табл. 4.

Таблиця 4. Коефіцієнти рівняння регресії та значення дисперсій паралельних дослідів

для питомої теплоємності		для теплопровідності	
коефіцієнтирівняння	дисперсії паралельних дослідів	коефіцієнтирівняння	дисперсії паралельних дослідів
b_j	S_j	b_j	S_j
1,515	0,00121	0,976	0,0002
0,439	0,00182	0,120	0,0003
-0,016	0,00182	0,688	0,0003
0,194	0,00273	0,102	0,0004
-0,174	0,00546	0,042	0,0008
-0,128	0,00546	0,109	0,0008

Перевірку однорідності отриманих дисперсій паралельних дослідів проводили за критерієм Кохрена (G_p):

$$G_p = \frac{\max S_j^2}{\sum_{i=1}^k S_j^2}.$$

Розрахункові значення порівнювали з табличними ($G_{табл.}$) для ступенів свободи $f_1 = k - 1 = 1$ і $N = 9$, при довірчій ймовірності $P = 0,95$ [9].

Для отриманих дисперсій паралельних дослідів $G_p = 0,459$, що менше $G_{табл.} = 0,48$. Відповідно, дисперсії паралельних дослідів однорідні.

На підставі ортогонального композиційного експерименту були обчислені коефіцієнти рівняння регресії, відповідно до формули:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N j x_i.$$

Розраховані значення коефіцієнтів представлені в табл. 4.

Після розрахунку всіх коефіцієнтів рівняння приймають вигляд:

$$y(\Delta C) = 1,515 + 0,439 x_1 - 0,016 x_2 + 0,194 x_1 x_2 - 0,174 x_1^2 - 0,128 x_2^2, \quad (1)$$

$$y(\lambda) = 0,976 + 0,12 x_1 + 0,688 x_2 + 0,102 x_1 x_2 + 0,042 x_1^2 + 0,109 x_2^2. \quad (2)$$

Перевірку статистичної значущості коефіцієнтів рівнянь регресії оцінювали на основі обчислення довірчих інтервалів за критерієм Стьюдента (t), заданого відповідно до прийнятих ступенів свободи (f_1, f_2) і рівня значущості (0,95). Для ортогонального композиційного планування експерименту довірчі інтервали визначають за формулою:

$$\Delta b_i = b_i \cdot S_j^2.$$

Критичне значення критерію Стьюдента $t_{кр.}$ [9] обирали для числа ступенів свободи $N(k-1) = 18$ і прийнятого рівня значущості 0,95. Прийнято вважати, що коефіцієнт регресії значущий, якщо виконується умова: $t_{кр.} < \Delta b_i$.

Оскільки всі коефіцієнти рівнянь регресії виявилися значущими, то рівняння, що описують залежність питомої теплоємності і теплопровідності графітопластів від обраних варіюваних факторів, залишаються незмінними.

Отримані рівняння перевіряли на адекватність. Для цього оцінювали відхилення значень параметру оптимізації y_j^p , розраховані за рівняннями (1, 2) від експериментальних \tilde{y}_j для

кожного з дослідів здійснюваного експерименту, що дозволило визначити дисперсії адекватності для рівного числа паралельних дослідів:

$$S_{\text{ад.}}^2 = \frac{1}{N-B} \sum_{j=1}^k (j - y_j^p)^2, \quad (10)$$

де B — число значущих коефіцієнтів рівняння. З ними також пов'язано число ступенів свободи $f = k(N - B) = 9$.

Розрахункові значення параметрів оптимізації подані в табл. 3.

Для визначення адекватності математичних описів (1, 2) після розрахунку коефіцієнтів регресії перевіряли ступень відповідності отриманих моделей теоретичній формі зв'язку між досліджуваними вхідними та вихідними параметрами. З цією метою використовували критерій Фішера (F_p), який являє собою відношення дисперсії адекватності ($S_{\text{ад.}}^2$) до дисперсії відтворюваності дослідів (S_b^2) (табл. 5) та розраховується за формулою:

$$F_p = \frac{S_{\text{ад.}}^2}{S_b^2}.$$

Таблиця 5. Розрахункові значення для оцінювання адекватності рівнянь за критерієм Фішера

для питомої теплоємності		для теплопровідності	
S_b^2	$S_{\text{ад.}}^2$	S_b^2	$S_{\text{ад.}}^2$
0,00109	0,0026	0,0016	0,0018

Оскільки при рівні значущості 0,95 та ступенях свободи $f_{\text{ад.}}$ для рівнянь, що розглядаються, $F_{p,(AC)} = 2,34$ та $F_{p,(λ)} = 1,148$, що менше табличного $F_{\text{табл.}} = 2,46$ [9], то вони адекватно описують досліджуване явище.

Отримані математичні моделі, для наочності, подані у вигляді поверхонь відгуку. В нашому випадку, вони ілюструються поверхнями у тривимірному просторі (рис. 1).

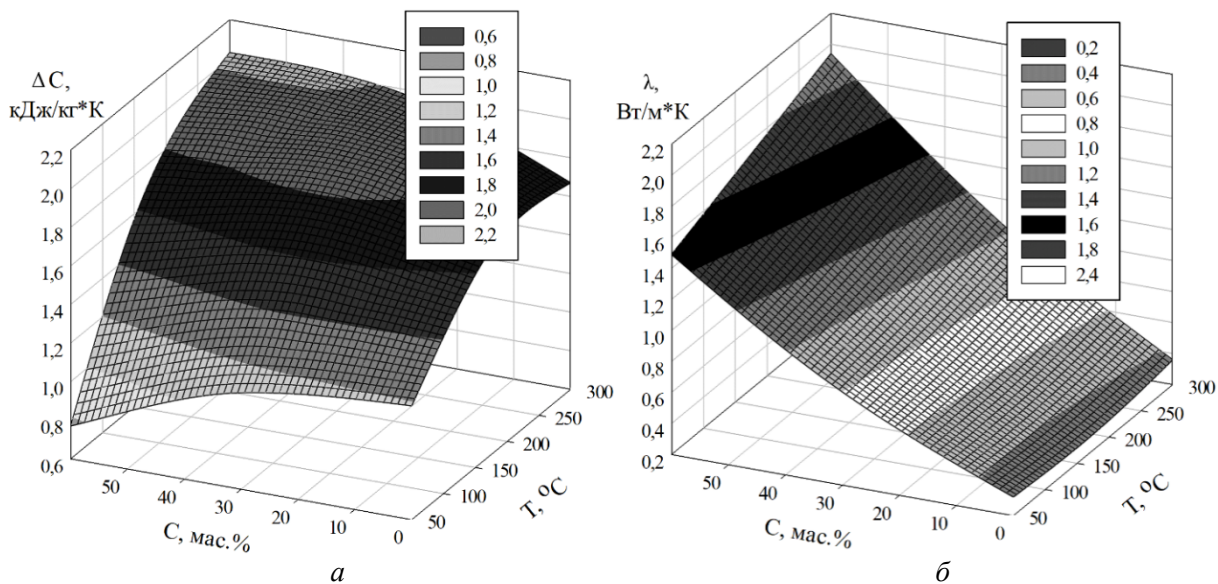


Рис. 1. Залежність питомої теплоємності (а) та теплопровідності (б) графітопластів від температури (T , °C) та вмісту графіту (C , мас.%)

Аналізуючи отримані математичні моделі в досліджуваному діапазоні варіювання факторів видно, що найбільшого впливу на питому теплоємність графітопластів надає температура середовища, а на теплопровідність — вміст графіту. При цьому, максимум параметру оптимізації досягається при температурі середовища 250 °C і вмісті графіту 60 мас.%.

Висновки

Досліджено теплофізичні властивості графітопластів на основі ароматичного поліаміду. Знайдено математичні моделі, які адекватно описують залежності питомої теплоємності і теплопровідності досліджуваних матеріалів від температури середовища і вмісту графіту. Показано, що найбільший вплив на питому теплоємність графітопластів надає температура середовища, а на теплопровідність — вміст графіту, при цьому максимум параметрів оптимізації доводиться на максимальні температуру середовища та вміст графіту.

Список використаної літератури

1. Chen Y. Infrared spectroscopic study on structural change and interfacial interaction in rubber composites filled with silica-kaolin hybrid fillers / Y. Chen, J. Guan, H. Hu [et all] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2016. – Т.83, № 3. – С. 500(1) – 500(7).
2. Гольдаде В.А. Гибридные полимерные композиты для защиты от СВЧ-излучения / В.А. Гольдаде, С.В. Зотов, К.В. Овчинников, В.М. Шаповалов // *Чрезвычайные ситуации: образование и наука*. – 2015. – Т.10, № 1. – С. 9–16.
3. Беляева Е.А. Гибридные композиты на основе волокнистых наполнителей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и стеклонанонаполнителей / Е.А. Беляева, А.Ф. Косолапов, С.В. Шацкий [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т.29, № 10 (169). – С. 11–13.
4. Ponomarev A.N. Hybrid wood-polymer composites in civil engineering / A.N. Ponomarev, A.S. Rassokhin // *Инженерно-строительный журнал*. – 2016. – № 8 (68). – С. 45–57.
5. Ковтун В.А. Триботехнические и прочностные характеристики гибридных нанонаполненных металлополимерных порошковых композитов / В.А. Ковтун, В.Н. Пасовец, Ю.М. Плещачевский [и др.] // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. – 2016. – Т. 60, № 3. – С. 108–113.
6. Mesita S.O. Nylon -66 highest quality nylon for engineering applications / S.O. Mesita // *Pop plast*. – 1984. – Vol. 4, Issue 29. – P. 27–29.
7. Приоритеты мировых центров научно-технического развития [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144190/fc6952971442f3f5834ab9e3506cf0d2ef7b3249/.
8. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента / А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев // *Свердловск: УПИ им. С.М.Кирова*, 1975. – 149 с.
9. Большев Л.Н. Таблицы математической статистики / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 416 с.

THE USE OF MATHEMATICAL MODELING IN THE RESEARCH OF THERMAL PHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHITOLASTICS

Burya O.I., Yeriomina K.A.

Abstract

The purpose of the work consisted in the thermophysical properties of graphitoplastics based on aromatic polyamide, depending on the degree of filling with graphite. Because of experimental researches connected with the optimization of the composition of materials, as a rule, are cumbersome and multifactorial, which leads to high costs of time and resources, the researches of the thermophysical properties of graphitoplastics were carried out by using methods of mathematical statistics that allow to give an adequate evaluation of the investigated processes with less quantity experiments.

The set goal was achieved by using statistical methods of staging an active experiment, namely using orthogonal composite planning of the 2nd sequence of power 3^2 . The parameters of optimization were chosen as the specific heat capacity and thermal conductivity of graphitoplasts. The investi-

gated processes were described by functional dependences: $y(\Delta C) = f(x_1, x_2)$, $y(\lambda) = f(x_1, x_2)$, where x_1 and x_2 are revaried independent factors: environmental temperature (x_1) and content of graphite (x_2).

According to the accepted plan of the mathematical experiment, 9 experiments were carried out, each of that was repeated three times in a randomized order for the complete exclusion of system errors. The mathematical description of dependences of specific heat capacity and heat conductivity of graphitoplastics for selected variable factors was searched in the form of regression equations represented by polynomials of the second order. Based on the experimental data, the coefficients of the regression equation were calculated and the following dependences were:

$$y(\Delta C) = 1,515 + 0,439 x_1 - 0,016 x_2 + 0,194 x_1 x_2 - 0,174 x_1^2 - 0,128 x_2^2,$$

$$y(\lambda) = 0,976 + 0,12 x_1 + 0,688 x_2 + 0,102 x_1 x_2 + 0,042 x_1^2 + 0,109 x_2^2.$$

The homogeneity check by the Cochran criterion had shown that the dispersion of parallel experiments was homogeneous. The verification of the statistical significance of the coefficients of regression equations according to the Student's criterion had shown that all coefficients of the regression equations were significant. The obtained equations were checked for adequacy using Fisher's criterion, and found that mathematical models adequately describe researching phenomenon.

Analysis of the obtained mathematical models in the researched range of variation of factors had shown that the greatest influence on the specific heat of graphitoplastics was given by environmental temperature, and on the thermal conductivity - the content of graphite. At the same time, the optimum of optimization maximum was achieved at an ambient temperature of 250 ° C and a graphite content of 60% by weight.

References

- [1] Chen, Y., Guan, J., Hu, H., Gao, H., & Zhang L. (2016). Infrared spectroscopic study on structural change and interfacial interaction in rubber composites filled with silica-kaolin hybrid fillers. *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 83, 3, 500(1) – 500(7).
- [2] Gol'dade, V. A., Zotov, S. V., Ovchinnikov, K. V., & Shapovalov, V. M. (2015). Gibridnyye polimernyye kompozity dlya zashchity ot SVCH-izlucheniya [Hybrid polymer composites for protection against microwave radiation]. *Chrezvychaynyye situatsii: obrazovaniye i nauka. – Emergencies: education and science*, Vol. 10, 1, 9–16 [in Russian].
- [3] Belyayeva, Ye.A., Kosolapov, A.F., Shatskiy, S.V., Osipchuk, V.S., & Nabiullin, A.F. (2015). Gibridnyye kompozity na osnove voloknistykh napolniteley iz sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena i steklonapolniteley [Hybrid composites based on fibrous fillers made from ultrahigh molecular weight polyethylene and glass fillers] *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii – Advances in chemistry and chemical technology*, Vol. 29, 10 (169), 11–13 [in Russian].
- [4] Ponomarev, A.N., & Rassokhin, A. S. (2016). Hybrid wood-polymer composites in civil engineering. *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal – Engineering and Construction Journal*, 8 (68). 45–57.
- [5] Kovtun, V. A., Mikhovski, M., Pasovets, V. N., Pleskachevskiy, Yu. M., & Kharlamov, A. I. (2016). Tribotekhnicheskiye i prochnostnyye kharakteristiki gibridnykh nanopolnennykh metalopolimernykh poroshkovykh kompozitov [Tribological and strength characteristics of hybrid nanofilled metal-polymer powder composites]. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi – Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*, Vol. 60, 3, 108–113 [in Russian].
- [6] Mesita, S.O. (1984). Nylon -66 hiykest quality nylon for engineering applications. *Pop plast*, Vol. 4, 29, 27–29.
- [7] Prioritety mirovykh tsentrov nauchno-tekhnicheskogo razvitiya [Priorities of world centers of scientific and technological development]. (n.d.). *consultant.ru*. Retrieved from http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144190/fc6952971442f3f5834ab9e3506cf0d2ef7b3249/ [in Russian].
- [8] Spiridonov, A. A., & Vasil'yev, N. G. (1975). *Planirovaniye eksperimenta [Experiment Planning]*. Sverdlovsk: UPI im. S.M. Kirova [in Russian].
- [9] Bol'shev, L.N., & Smirnov, N. V. (1983). *Tablitsy matematicheskoy statistiki [Tables of mathematical statistics]*. Moskva; Nauka. Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury [in Russian].