

УДК 678.767

DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.76>

PACS 71.15.Mb; 71.20.-b; 78.55.Hx; 78.67.Bf; 78.70.Ps

Використання математичного моделювання при дослідженні теплофізичних властивостей вуглепластиків

К. А. Єрьоміна, О. І. Буря

*Дніпровський державний технічний університет
вул. Дніпробудівська, 2, 51918, м. Кам'янське, Україна
e-mail: eka.yeriomina@gmail.com*

У статті запропоновано результати досліджень теплофізичних властивостей вуглепластиків на основі ароматичного поліаміду фенілон. За допомогою математичного планування експерименту знайдено моделі, які адекватно описують залежність питомої теплоємності та теплопровідності вуглепластиків від температури середовища і вмісту вуглецевого волокна. Показано, що максимум параметра оптимізації доводиться на максимальні температуру середовища та вміст наповнювача.

Ключові слова: вуглепластики, ароматичний поліамід, питома теплоємність, теплопровідність, метод математичного планування експерименту

Вступ

Інтенсивний розвиток технологій, техніки і самої індустрії потребує створення нових поколінь конструкційних і композиційних матеріалів (КМ). Так, прогрес у світовій хімічній промисловості у третьому тисячолітті характеризується бурхливим ростом індустрії полімерних матеріалів. Як наслідок, дедалі більш актуальними стають як розробка різноманітних типів полімерних в'язучих з підвищеними експлуатаційними характеристиками, так і систематичні дослідження, спрямовані на максимальне використання потенційних можливостей наявних видів полімерів шляхом їх модифікації, наповнення або армування волокнами, оптимізації технологічних параметрів та ін.

Останнім часом дослідницькі роботи в напрямі розробки та модифікації КМ [?, 1–4] інтенсивно розвиваються за кордоном, що зумовлено необхідністю у матеріалах з кардинально новими властивостями, при цьому, внаслідок варіювання масових співвідношень компонентів вихідної суміші та видів матриць і наповнювачів, з'явилася можливість отримання КМ з наперед заданими властивостями [5]. Актуальність досліджень у цьому напрямі підтверджена виділенням цих робіт до 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 [6]. Їхньою метою є отримання КМ, які повинні бути економічними з точки зору виробництва і витрат сировинних ресурсів, безпечними, не токсичними, не забруднювати навколишнє середовище та характеризуватися необхідною міцністю й іншими функціональними характеристиками.

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

З огляду на вищезазначене, мета роботи полягала у дослідженні теплофізичних властивостей вуглепластиків на основі ароматичного поліаміду залежно від ступеня наповнення вуглецевим волокном та температури навколишнього середовища. 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 вуглепластиків проводили з використанням методів математичної статистики, які дали змогу адекватно оцінити досліджувані процеси при меншій кількості експериментів.

1 Експериментальна частина

Як полімерну матрицю для виготовлення вуглепластиків використовували ароматичний поліамід фенілон марки С-2 (ТУ 6-05-221-226-72) – перспективний термостійкий полімер, працездатний до температури 300 °С, що викликає до нього особливий інтерес як до в'язучого. Як наповнювач використовували вуглецеве волокно марки Урал-24. Ступінь наповнення становила 10-60 мас. %.

Технологія отримання вуглепластиків включала підготовку сировини – дозування вихідних компонентів, наступне змішування композицій в обертовому електромагнітному полі (0,12 Тл) за допомогою нерівновісних феромагнітних часток, формування у виробі методом компресійного пресування.

Питому 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. Досліджували теплофізичні властивості у температурному інтервалі 50-250 °С.

2 Результати та обговорення

Поставленої мети досягали шляхом використання статистичних методів постановки активного експерименту, а саме з використанням ортогонального композиційного планування 2-го порядку ступеня 3² [7].

Параметрами оптимізації були обрані питома теплоємність та теплопровідність вуглепластиків. Досліджувані процеси описували функціональними залежностями:

$$y(\Delta C) = f(x_1, x_2), \quad y(\lambda) = f(x_1, x_2),$$

Табл. 1: Вихідні дані для планування експерименту

Фактори	Символ	Позначення	(n), крок варіювання	Рівні варіювання				
				-α	-1	0	1	+α
Температура середовища	T, °C	x ₁	50	66	100	150	200	234
Вміст вуглецевого волокна	C, мас. %	x ₂	10	13	20	30	40	47

Табл. 2: Матриця планування з розрахунковими стовпцями взаємодії факторів

Номер досліджу	Значення змінних в умовному масштабі						Значення змінних у натуральному масштабі		
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ²	x ₂ ²	x ₁	x ₂	
Ядро плану	1	1	1	1	0,333	0,333	200	40	
	2	1	-1	-1	0,333	0,333	100	40	
	3	1	1	-1	-1	0,333	0,333	200	20
	4	1	-1	-1	1	0,333	0,333	100	20
Зоряні точки	5	1	1	0	0	0,333	-0,667	234	30
	6	1	-1	0	0	0,333	-0,667	66	30
	7	1	0	1	0	-0,667	0,333	150	47
	8	1	0	-1	0	-0,667	0,333	150	13
Центр плану	9	1	0	0	0	-0,667	-0,667	150	30

де варійованими незалежними факторами були: температура середовища (x₁) та вміст вуглецевого волокна (x₂).

Для спрощення розрахунків значення дозувань досліджуваних факторів перетворювали в умовні одиниці та визначали так, щоб при переведенні 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.

Відповідно до прийнятого плану математичного експерименту (табл. 2) було проведено дев'ять дослідів (N), кожен з яких повторювали тричі (k = 3) у випадковому порядку з метою повного уникнення системних похибок.

Математичний опис залежностей питомої теплоємності та теплопровідності вуглепластиків від обраних варійованих факторів пропонували шукати у вигляді рівняння регресії, представленого поліномом другого порядку:

Табл. 3: Експериментальні та розрахункові значення параметра оптимізації

№	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	1,71	1,82	1,65	1,73	1,77	0,67	0,67	0,63	0,66	0,65
2	1,52	1,44	1,46	1,47	1,51	0,53	0,55	0,50	0,53	0,53
3	1,93	2,02	1,95	1,97	1,88	0,59	0,60	0,56	0,58	0,57
4	1,49	1,50	1,46	1,48	1,40	0,47	0,50	0,45	0,47	0,47
5	1,69	1,79	1,84	1,77	1,81	0,47	0,56	0,46	0,50	0,51
6	1,01	1,14	1,25	1,13	1,18	0,31	0,37	0,30	0,33	0,33
7	1,67	1,61	1,61	1,63	1,60	0,51	0,54	0,57	0,54	0,55
8	1,47	1,49	1,48	1,48	1,60	0,41	0,43	0,43	0,42	0,43
9	1,57	1,59	1,45	1,54	1,45	0,39	0,38	0,35	0,37	0,35

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

де: y – розрахункове значення параметра оптимізації, b_i та b_{ij} – коефіцієнти рівняння регресії.

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

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

Дисперсії паралельних дослідів розраховували за формулами:

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

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

$$S_{в.}^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{9i} - \tilde{y}_9)^2.$$

Розраховані значення дисперсій наведено у табл. 4.

Перевіряли однорідність отриманих дисперсій паралельних дослідів за критерієм Кохрена (G_p):

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

Табл. 4: Коефіцієнти рівняння регресії та значення дисперсій паралельних дослідів

для питомої теплоємності		для теплопровідності	
коефіцієнти рівняння	дисперсії паралельних дослідів	коефіцієнти рівняння	дисперсії паралельних дослідів
b_j	S_j	b_j	S_j
1,580	0,0008	0,49	0,000051
0,187	0,007	0,054	0,000048
0,01	0,0017	0,033	0,000115
-0,057	0,0035	0,006	0,000230
0,044	0,0054	0,065	0,000358
0,147	0,0008	0,135	0,000051

Розрахункові значення порівнювали з табличними ($G_{\text{табл.}}$) для ступенів свободи $f_1 = k - 1 = 1$ та $N = 9$, при довірчій ймовірності $P = 0,95$ [8].

Для отриманих дисперсій паралельних дослідів $G_p = 0,47$, що менше за $G_{\text{табл.}} = 0,48$. Відповідно, дисперсії паралельних дослідів однорідні.

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

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

Розраховані значення коефіцієнтів наведені в табл. 4.

Після розрахунку всіх коефіцієнтів рівняння набувають вигляду:

$$y(\Delta C) = 1,58 + 0,187x_1 + 0,001x_2 - 0,057x_1x_2 + 0,044x_1^2 + 0,147x_2^2, \quad (1)$$

$$y(\lambda) = 0,488 + 0,054x_1 + 0,033x_2 + 0,006x_1x_2 + 0,065x_1^2 + 0,135x_2^2. \quad (2)$$

Перевірку статистичної значущості коефіцієнтів рівнянь регресії проводили 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 експеримента довірчі інтервали визначають за формулою:

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

Критичне значення критерію Стьюдента $t_{\text{кр.}}$ [8] обирали для числа ступенів свободи $N(k - 1) = 18$ і прийнятого рівня значущості 0,95. Вважають, що коефіцієнт регресії значущий, якщо виконується умова: $t_{\text{кр.}} < \Delta b_i$.

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

Отримані рівняння перевіряли на адекватність. Для цього оцінювали відхилення значень параметра оптимізації y_j^p , розраховані за рівняннями (1) і (2) від експериментальних \tilde{y}_j для кожного з дослідів здійснюваного експерименту, що дало змогу визначити дисперсії адекватності для рівного числа паралельних дослідів:

$$S_{\text{ад.}}^2 = \frac{1}{N - B} \sum_{j=1}^k (\tilde{y}_j - y_j^p)^2, \quad (3)$$

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

Розрахункові значення параметрів оптимізації наведено в табл. 3.

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

$$F_{p.} = \frac{S_{\text{ад.}}^2}{S_b^2}. \quad (4)$$

Оскільки при рівні значущості 0,95 та ступенях свободи $f_{\text{ад.}}$ для рівнянь, що розглянені, $F_{p.(\Delta C)} = 2,09$ та $F_{p.(\lambda)} = 0,592$, що менше табличного $F_{\text{табл.}} = 2,46$ [8], то вони адекватно описують досліджуване явище.

Табл. 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	$S_{\text{ад.}}^2$
0,069	0,0144	0,0005	0,00027

Аналізуючи отримані математичні моделі в досліджуваному діапазоні варіювання факторів доходимо висновку, що найбільшого впливу на питому теплоємність та теплопровідність вуглепластиків надає температура середовища. Вплив кількості вуглецевого волокна в полімерній матриці на досліджувані теплофізичні характеристики неоднозначний. При цьому, максимум параметра оптимізації досягається при максимальних температурах середовища та вмісті наповнювача.

Висновки

Досліджено теплофізичні властивості вуглепластиків на основі ароматичного поліаміду. Відшукані такі математичні моделі, які адекватно описують залежності питомої теплоємності і теплопровідності досліджуваних матеріалів від температури середовища і вмісту вуглецевого волокна:

$$y(\Delta C) = 1,58 + 1,871x_1 + 0,001x_2 - 0,057x_1x_2 + 0,044x_1^2 + 0,147x_2^2,$$

$$y(\lambda) = 0,488 + 0,054x_1 + 0,033x_2 - 0,006x_1x_2 + 0,065x_1^2 + 0,135x_2^2,$$

Показано, що найбільший вплив на питому теплоємність та теплопровідність вуглепластиків надає температура середовища, при цьому максимум параметрів оптимізації доводиться на максимальні температуру середовища та вміст наповнювача.

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 al] // *Journal of Applied Spectroscopy*. - 2016. - Т. 83, № 3. - С. 500(1)-500(7). <https://doi.org/10.1080/00387010.2015.1104696>.
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 стеклонанополнителей / 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. *Mesita S.O.* Nylon-66 highest quality nylon for engineering applications / S.O. Mesita // *Pop plast*. - 1984. - Vol. 4, Issue 29. - P. 27-29.
6. Приоритеты мировых центров научно-технического развития [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144190/fc6952971442f3f5834ab9e3506cf0d2ef7b3249/.
7. *Спиридонов А.А.* Планирование эксперимента / А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев // *Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова*, 1975. - 149 с.
8. *Большев Л.Н.* Таблицы математической статистики / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов. - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. - 416 с.

References

1. Y. Chen J. Guan and H. Hu et all, *Journal of Applied Spectroscopy*. **83**(3), 500(1)-500(7)(2016).
2. V. A Goldade S. V. Zotov K. V. Ovchinnikov and V. M. Shapovalov, *Chrezvichainie sytuatsyy: obrazovanye y nauka*. **10**(1), 9-16(2015).
3. E. A. Belyaeva A. F. Kosolapov and S. V. Shatsky et all, *Uspekhy v khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*. **29**(10), 11-13(2015).
4. A. N. Ponomarev and A. S. Rassokhin, *Ynzhenerno-stroytelnyi zhurnal*, 8(68), 45-57(2016).
5. S. O. Mesita, *Pop plast*. **4**(29), 27-29(1984).
6. Pryorytety myrovykh tsentrov nauchno-tekhnicheskoho razvytyia. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144190/fc6952971442f3f5834ab9e3506cf0d2ef7b3249/
7. A. A. Spiridonov and N. G. Vasiliev, *Planyrovanye eksperymenta*, 1st ed. (S. M. KirovYPI, Sverdlovsk, 1975), pp 149.
8. L. N. Bolshev, N. V. Smyrnov, *Tablytsu matematycheskoi statystyky*, 1st ed. (Hlavnaiia redaktsyia fyzyko-matematycheskoi lyteratu, 1983), pp. 416.

The use of mathematical modelling while studying thermophysical properties of carbon fiber-reinforced plastics

K. A. Yeriomina, O. I. Burya

*Dniprovsk State Technical University,
2 Dneprostroyevskaya St., 51918, Kam'yanske, Ukraine
e-mail: eka.yeriomina@gmail.com*

Materials based on aromatic polyamide phenylone are designed to work at elevated (up to 523 K) temperatures in all climatic zones. Their thermal coefficient of linear expansion is stable enough in the range of working temperatures and 2 - 3 times lower comparing with other unfilled plastics. Thus, the scientific interest was the study of the influence of carbon fiber on the thermophysical characteristics of carbon fiber-reinforced plastics based on phenylone, because many details of technical devices from polymeric composite materials are used in the unstationary thermal processes.

The results of the researches on thermophysical properties of carbon fiber-reinforced plastics based on phenylone aromatic polyamide depending on the degree of filling it with carbon fiber and ambient temperature are given in the article. The researches on thermophysical properties of carbon fiber-reinforced plastics were carried out using the methods of mathematical statistics, because experimental studies connected with the material content optimization are usually bulky and multifactorial that leads to huge loss of time and resources. Such methods allow us to evaluate studied processes adequately with fewer experiments. Mathematical models, which adequately describe the dependence of specific heat and thermal conductivity of carbon fiber-reinforced plastics on the ambient temperature and content of carbon fiber, were found using mathematical planning of the experiment

$$y(\Delta C) = 1.58 + 1.871x_1 + 0.001x_2 - 0.057x_1x_2 + 0.044x_1^2 + 0.147x_2^2,$$

$$y(\lambda) = 0.488 + 0.054x_1 + 0.033x_2 - 0.006x_1x_2 + 0.065x_1^2 + 0.135x_2^2.$$

The analysis of obtained mathematical models in studied range of factors variation shows that ambient temperature has the greatest impact on specific heat and thermal conductivity of carbon fiber-reinforced plastics. The effect of the amount of carbon fiber in polymer matrix on the studied thermophysical properties is ambiguous. It is showed that maximal ambient temperature and content of the filler account for the maximum of optimization parameter.

Key words: carbon fiber-reinforced plastics, aromatic polyamide, specific heat, thermal conductivity, mathematical planning of the experiment

Статтю отримано: 14.05.2019
Прийнято до друку: 26.07.2019