УДК 615.462:66.011

Литвиненко Е.И., Гардер С.Е., Мельник Ю.Я.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Актуальность работы. Технология полимеров, как и других материалов, уже давно идет по пути создания композитов, в которых за счет направленного сочетания компонентов стремятся получить требуемый комплекс свойств. Введение наполнителей в систему позволяет получать полимерные композиционные материалы (ПКМ) с улучшенными физико-механическими свойствами, снижая их стоимость за счет экономии полимерного связующего. Модификация поверхности наполнителя и введение его в ПКМ занимает особое место в технологии получения новых композитов, хотя и связана с дополнительными затратами, однако они оправдываются значительными улучшениями основных эксплуатационных свойств, расширением областей их применения и повышением долговечности.

В качестве наполнителя использовали синтетический цеолит NaA (ТУ 6-18-29-86), который синтезируется из отходов содового производства. В качестве полимерного связующего использовали ПКМ на основе эпоксидно-(мет)-акриловых сополимеров торговой марки «Акрилоксид» (ТУ У 24.4-0048-1318-024-2003).

Цель работы. Исследовать основные эксплуатационные характеристики ПКМ и в рамках единой математической модели установить корреляцию между заданными параметрами.

Для составления моделей были использованы полученные результаты по исследованию основных эксплуатационных свойств (усадка, микротвердость и содержание остаточного мономера). Взаимосвязь между заданными параметрами устанавливали в рамках классической линейной модели множественной регрессии [1,2].

Линейная модель. В данном случае это теоретическая модель вида:

$$\tilde{S} = \theta_0 + \theta_1 \cdot X + \theta_2 \cdot Fp + \theta_3 \cdot M + \theta_4 \cdot t, \qquad (1)$$

где S – усадка, %; X - содержание остаточного мономера, %; Fp – микротвердость, МПа; M – содержание наполнителя, масс. ч.; t - время, ч.; $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_4$ - коэффициенты (параметры) регрессии.

Неизвестные коэффициенты θ_i (θ_0 нужен для учета всех неизвестных факторов, не включенных в модель, например, влажности и т.д.) подлежат определению или статистической оценке. Эту оценку проводили методом наименьших квадратов (МНК) [3,4].

В каждой точке, где проводили измерения параметров, требуется минимизировать сумму квадратов отклонения теоретической кривой (1) от экспериментальных значений:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(S_i - \theta_0 - \theta_1 \cdot X_i - \theta_2 \cdot Fp_i - \theta_3 \cdot M_i - \theta_4 \cdot t\right)^2 = F\left(\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4\right) \to \min. \qquad (2)$$

Это приводит к системе так называемых «нормальных уравнений»:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta_0}=0; \quad \frac{\partial F}{\partial \theta_1}=0; \ldots \frac{\partial F}{\partial \theta_5}=0. \qquad (3)$$

Фактически, (3) – это необходимые условия экстремума функции нескольких переменных. Решение задачи записывали в матричном виде. Введем матрицы экспериментальных данных:

$$S=\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \vdots \\ S_N \end{pmatrix}; \quad A=\begin{pmatrix} 1 & X_1 & Fp_1 & M_1 & t_1 \\ 1 & X_2 & Fp_2 & M_2 & t_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 1 & X_N & Fp_N & M_N & t_N \end{pmatrix}; \quad \theta=\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_p \end{pmatrix}, \qquad (4)$$

где N – количество измерений; p – количество параметров θ_i.

В каждой точке i наблюдений должны выполняться уравнения вида (1). В матричном виде это:

$$A \cdot \theta = S. \qquad (5)$$

Решение этой системы называют «оценкой коэффициентов» модели (вектор θ) по МНК. Эта оценка имеет следующий вид:

$$\theta=\left(A^T \cdot A\right)^{-1} \cdot A^T \cdot S. \qquad (6)$$

После оценки коэффициентов исследовали качество построенной модели и ее адекватность экспериментальным данным. Вычисляли:

- стандартную ошибку уравнения множественной регрессии:

$$\sigma^2=\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(S_i-\tilde{S}_i\right)^2; \quad \sigma=\sqrt{\sigma^2}; \qquad (7)$$

- коэффициент детерминации $R^2{}_d$:

$$R^2{}_d=1-\frac{D(S)}{\sigma^2}, \qquad (8)$$

где $D(S)=\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(S_i-\bar{S}\right)^2$ - дисперсия наблюдаемых значений; $\bar{S}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}S_i$ - среднее значение. В результате реализации получена линейная модель**:**

$$\tilde{S}-1{,}617-0{,}501\cdot X-0{,}003944\cdot Fp-6{,}594\cdot M-0{,}536\cdot t=0. \qquad (9)$$

Степенная модель. Другой возможный вид простейшей модели – степенная модель вида:

$$\tilde{S} - \theta_0 \cdot X^{\theta_1} \cdot Fp^{\theta_2} \cdot M^{\theta_3} \cdot t^{\theta_4} = 0 . \qquad (10)$$

При оценке параметров θ_0, θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 использовали методику получения линейной модели, логарифмировали (10):

$$\ln \tilde{S} = \ln \theta_0 + \theta_1 \cdot \ln X + \theta_2 \cdot \ln Fp + \theta_3 \cdot \ln M + \theta_4 \cdot \ln t . \qquad (11)$$

Обозначив $\tilde{s} = \ln \tilde{S}$; $\bar{\theta}_0 = \ln \theta_0$; $\tilde{x} = \ln X$; $\tilde{F} = \ln Fp$; $\tilde{m} = \ln M$; $\tilde{t} = \ln t$, получили линейную модель вида:

$$\tilde{s} = \theta_0 + \theta_1 \cdot \tilde{x} + \theta_2 \cdot \tilde{F} + \theta_3 \cdot \tilde{m} + \theta_4 \cdot \tilde{t} , \qquad (12)$$

идентичную (1). Оценку коэффициентов этой модели производили по формулам (2–8). После чего определяли коэффициент $\theta_0 = e^{\bar{\theta}_0}$. В результате реализации описанной методики получили степенную модель:

$$\tilde{S} - 0{,}681 \cdot X^{1{,}197} \cdot Fp^{1{,}258} \cdot M^{0{,}9} \cdot t^{0{,}982} = 0 . \qquad (13)$$

Проведена адекватность модели экспериментальным данным. Полученные расчетные коэффициенты и параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры моделей

Математическая модель	Параметры регрессии, θ_i	Стандартная ошибка уравнения регрессии, σ	Коэффициент детерминации, $R^2{}_d$
Линейная $\tilde{S} = \theta_0 + \theta_1 \cdot X + \theta_2 \cdot Fp +$ $+ \theta_3 \cdot M + \theta_4 \cdot t$	θ_0 = 1,617 θ_1 = 0,501 θ_2 = 0,0039 θ_3 = 6,594 θ_4 = 0,536	0,327	0,866
Степенная $\tilde{S} - \theta_0 \cdot X^{\theta_1} \cdot Fp^{\theta_2} \cdot M^{\theta_3} \cdot t^{\theta_4} = 0$	θ_0 = 0,681 θ_1 = 1,197 θ_2 = 1,258 θ_3 = 0,900 θ_4 = 0,982	0,089	0,649

Результаты сравнения моделей по коэффициенту детерминации, позволяют сделать вывод о том, что линейная модель более адекватно описывает экспериментальные данные.

Выводы. Введение наполнителя в ПКМ позволяет улучить эксплуатационные свойства и значительно снизить себестоимость полученного композита.

Полученные математические модели дают возможность определять неизвестный параметр, а также позволяют прогнозировать свойства полученных ПКМ, что является экономически целесообразным.

Литература

1. Мельник Ю. Я. Цеолітонаповнені полімерні композиції холодного твердення / Ю. Я. Мельник, В. М. Земке, Є. І. Литвиненко // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 4. – С. 31-35.

2. Литвиненко Є І. Технологія одержання наповненого акрилоксиду з покращеними експлуатаційними властивостями / Є. І. Литвиненко, Ю. Я. Мельник, В. М. Земке // Інтегровані технології та єнергозбереження. – Х. : НТУ «ХПИ», 2008. – № 4. – С. 63–68.

3. Численные методы в инженерных расчетах / В. Е. Краскевич. – К. : Вища школа. Головное изд-во, 1986. – 263 с.

4. Статистична обробка даних / В. П. Бабак. – К. : МІВВЦ, 2001.– 388 с.

УДК 615.462:66.011

Литвиненко Є.І., Гардер С.Є., Мельник Ю.Я.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У рамках класичної лінійної моделі множинної регресії на основі експериментальних залежностей були отримані математичні моделі, які пов’язують залежно від ступеню наповнення усадку, мікротвердість, вміст залишкового мономеру ПКМ на основі акрилоксиду і модифікованого синтетичного цеоліту та зміну їх у часі. Отримані математичні моделі дають можливість визначати невідомий параметр, а також прогнозувати властивості отриманих ПКМ.

Lytvynenko E. I., Garder S.E., Melnuk Yu. I.

INVESTICATION AND PREDICTINA OF POLUMER COMPOSED MATERIALS PROPERTIES WITH SIMULATION TECHNIQE

The mathematical models based on obtained experimental equations were developed according to classical linear model of multiple regression. It gives the possibility to connect depending on filling degree the microhardness, containing of rest monomer PCM based on acryloxide and modified ceolite and changing in time. Resulted models let to define the unknown parameter and to predict the properties of obtained PCM.