

Канд. техн. наук А. И. Буря¹, Ли Ю.², С. В. Калиниченко¹,
Е. А. Ерёмкина¹, Е. А. Липко¹, О. И. Михайлова¹

¹Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское
²Компания «Harbin Tongda», Харбин, Китай

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Исследовано влияние режимов переработки на прочность органоупластиков на основе фенолформальдегидной смолы, армированной органическим волокном с помощью математического планирования эксперимента. Показано, что композиция характеризуется наибольшей прочностью при температуре $T = 160\text{--}173\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $P = 27\text{--}34\text{ МПа}$. Получена математическая модель, адекватно описывающая исследуемый процесс.

Ключевые слова: органоупластики, прочность, математическое планирование эксперимента, параметры переработки.

Введение

Первое органоуплокну было получено в 60-х годах специалистами фирмы DuPont. На рынок оно было выпущено в 1975 году под торговой маркой Kevlar. В настоящее время выпуск органических волокон налажен во многих странах под разными торговыми марками.

В СССР в начале 1970-х годов было разработано волокно на основе полиамидбензимидазолтерефталамида, которое превосходит Kevlar по ряду показателей. Это волокно первоначально назвали Внивлон по названию института, где оно было разработано (ВНИИВ) [1], затем название волокна было изменено на СВМ. Волокна СВМ получают из другого полимера и по иной технологии, чем волокна Kevlar, но по свойствам эти волокна близки.

В России производство арамидных волокон осуществляет ОАО «Каменскволокно», г. Каменск-Шахтинский (Ростовская область). Наряду с такими высокомолекулярными синтетическими нитями как СВМ, Русар, Artec, АРУС предприятие производит нить (жгут) Армос, используемую в кабельной промышленности, при производстве композитов и резинотехнических изделий, а также для изготовления специальных термостойких тканей, грузонесущих элементов и средств баллистической защиты.

Учитывая вышесказанное целью настоящей работы было изучение влияния режимов переработки на прочность органоупластиков на основе фенолформальдегидной смолы, армированной органическим волокном.

Объекты исследования

В работе использовано как связующее, так и волокно китайского производства.

В качестве связующего выбрана фенолформальдегидная смола, основные характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики фенолформальдегидной смолы

Показатели	Должно быть	Результат проверки
Внешний вид, цвет	сине-зеленая	сине-зеленая
Вязкость при 20 °С, МПа·с	5000–8000	6500
Сухой остаток, %	65–70	67
Свободные фенолы, %	≤ 8	7,0
Время желатинизации при 20 °С, с	200–300	200

Указанную смолу армировали дискретным волокном длиной 10 мм (аналог российского Армоса), свойства которого приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства органического волокна

Прочность при растяжении, МПа	4500
Модуль упругости, ГПа	146
Удлинение, %	3
Плотность, г/см ³	1,45

Композицию, содержащую 65 масс. % волокна, готовили пропиткой 40 % раствором смолы в ацетоне. Далее смесь сушили до содержания летучих 6,7 % и перерабатывали методом компрессионного прессования.

Обсуждение результатов

Исходя из постановки задачи, с целью экономии времени исследования было предпринято ортогональное центральное композиционное планирование эксперимента 2-го порядка типа 2^2 [2]. Измерения проводили на двух уровнях каждого из параметров (табл. 3).

Для поиска оптимума процесс формования описывали следующей функциональной зависимостью: $y_i = f(X_1, X_2)$, где: X_1 – температура формования, К; X_2 – давление, МПа.

Для упрощения расчетов значения дозировок исследуемых факторов преобразовывали в условные единицы по формуле (1) и устанавливали так, чтобы при переводе в условный масштаб они соответствовали -1; 0; +1.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{h}, \quad (1)$$

где x_i – кодированное значение фактора, X_i – верхний уровень варьирования факторов, X_{i0} – основной уровень, h – шаг варьирования факторов.

Результаты расчета исходных дозировок исследуемых компонентов сведены в табл. 4.

Обоснованный выбор параметров, влияющих на процесс, а также интервалов их варьирования – залог успешно проведенной работы. При этом необходимо учитывать, что при малом шаге варьирования переменных, величины некоторых коэффициентов уравнения могут оказаться незначимыми, т. е. соизмеримыми с ошибками измерений. Поэтому рассматривали влияние температуры формования (x_1) и давления (x_2) при шаге варьирования в 10 единиц.

Согласно принятому плану эксперимента, всего было проведено $N = N_n + 2n + 1 = 9$ опытов, где N_n – число опытов в ядре плана, n – число факторов. Каждый опыт повторяли дважды ($k = 2$) в рандомизированном поряд-

ке для исключения системных ошибок. Экспериментальные данные опытов сведены в табл. 5 в виде параметра оптимизации (y_1, y_2).

Математическое описание рассматриваемого процесса предлагалось искать в виде уравнения регрессии, которое определяет зависимость изучаемого процесса от T и P и представлено в виде полинома второго порядка:

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=j}^n b_{i,j} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii}^2 x_i^2. \quad (2)$$

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали среднее значение функции отклика \bar{y}_j :

$$\bar{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Дисперсию воспроизводимости:

$$S_b^2 = \frac{1}{N(k-1)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^k (y_{ji} - \bar{y}_j)^2 \quad (4)$$

и дисперсии параллельных опытов S_j^2 :

$$S_{bi}^2 = \frac{1}{6} S_b^2; \quad S_{bij}^2 = \frac{1}{4} S_b^2; \quad S_{bii}^2 = \frac{1}{2} S_b^2; \quad S_{b'0}^2 = \frac{1}{9} S_b^2. \quad (5)$$

Проверку однородности полученных дисперсий параллельных опытов проводили по критерию Кохрена:

$$G_p = \frac{\max S_j^2}{\sum_{i=1}^k S_j^2}. \quad (6)$$

Таблица 3 – Исходные данные для планирования эксперимента

Параметр	Символ	Шаг варьирования (h)	Уровни варьирования		
			+1	0	-1
Температура переработки	T , К	10	453	443	433
Давление	P , МПа	10	40	30	20

Таблица 4 – Матрица планирования

№ п/п	x_0	x_1	x_2	x_{12}	x_1^2	x_2^2
1	1	1	1	1	0,33	0,33
2	1	1	-1	-1	0,33	0,33
3	1	-1	1	-1	0,33	0,33
4	1	-1	-1	1	0,33	0,33
5	1	-1	0	0	0,33	-0,67
6	1	1	0	0	0,33	-0,67
7	1	0	1	0	-0,67	0,33
8	1	0	-1	0	-0,67	0,33
9	1	0	0	0	-0,67	-0,67

Таблица 5 – Параметр оптимизации

№ п/п	Предел прочности, МПа		Среднее	Расчетное
	y_1	y_2	$\overline{y_j}$	y_j^p
1	79,0	66,2	72,6	73,6
2	89,2	63,7	76,4	78,7
3	82,8	79,6	81,2	81,9
4	76,4	73,3	74,8	76,8
5	91,7	89,2	90,4	89,3
6	95,5	80,3	87,9	86,2
7	82,8	73,9	78,3	79,1
8	89,2	76,4	82,8	79,1
9	86,6	75,89	81,2	89,2

На основании факторного эксперимента были вычислены коэффициенты регрессии в соответствии с формулами:

$$b_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N x_i y_i, \quad b_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N x_{ij} y_i, \quad b_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (x_i')^2 y_i,$$

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_0 y_i - \frac{2}{3} (b_{11} + b_{22}). \quad (7)$$

После расчета всех коэффициентов уравнение принимает вид:

$$y = 81,5 - 1,6 x_1 - 0,3 x_2 - 2,6 x_1 x_2 - 4,4 x_1 x_1 - 10,0 x_2 x_2. \quad (8)$$

Проверку статистической значимости коэффициентов уравнения регрессии $b_0, b_1, b_2, b_{1,2}, b_{11}, b_{22}$ оценивали на основе вычисления доверительных интервалов с учетом дисперсии, характеризующей ошибки определения коэффициентов уравнения. Сам же доверительный интервал рассчитывали по критерию Стьюдента, выбранному согласно принятым степеням свободы (f_1, f_2) и уровню значимости (0,95). Для ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента ошибки коэффициентов определяются:

$$t = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}.$$

Доверительный интервал:

$$\Delta b_i = t_{кр} \cdot S_{b_i}.$$

Критическое значение $t_{кр}$ [3] выбирали для числа степеней свободы

$N(n-1) = 9$ и принятого уровня значимости 0,95. Принято считать, что коэффициент регрессии значим, если выполняется условие: $t_{кр} < t$.

Коэффициенты уравнения (8), кроме b_2 , являются статистически значимыми, следовательно, уравнение, описывающее исследуемый процесс, примет вид:

$$y = 81,5 - 1,6 x_1 - 2,6 x_1 x_2 - 4,4 x_1 x_1 - 10,0 x_2 x_2. \quad (9)$$

Полученное уравнение проверяли на адекватность.

Для этого оценивали отклонения значений параметра оптимизации y_j^p , рассчитанных по уравнению (9) от экспериментальных $\overline{y_j}$ для каждого из опытов осуществляемого эксперимента, что позволило определить дисперсию адекватности для равного числа параллельных опытов:

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

где B – число значимых коэффициентов уравнения. С ней также связано число степеней свободы $f_{ad} = 9$.

Расчетные значения параметра оптимизации представлены в табл. 5. Для определения адекватности математического описания (9) после расчета коэффициентов регрессии проверяли степень соответствия полученной модели теоретической форме связи между исследуемыми входными и выходными параметрами. Для этой цели использовали критерий Фишера (F_p), который представляет собой отношение дисперсии адекватности S_{ad}^2 к дисперсии воспроизводимости опыта S_b^2 (см. табл. 6) и вычисляется по формуле:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_b^2}. \quad (11)$$

Т. к. при уровне значимости 0,95 и степенях свободы $f_1 = 9$ и $f_2 = 8$ для рассматриваемого уравнения $F_p = 0,3$, что меньше табличного $F_{табл.} = 2,65$ [3], то оно является адекватным.

Полученная математическая модель, для наглядности, представлена в виде поверхности отклика. В нашем случае, она иллюстрируется поверхностью в трехмерном пространстве и контуром (рис. 1).

Выводы

В ходе использования математического планирования эксперимента при отработке технологии изготовления образцов из органопластиков на основе фенолформальдегидной смолы установлено, что композиция характеризуется наибольшей прочностью при температуре $T = 160-173$ °С и давлении $P = 27-34$ МПа.

Таблиця 6 – Расчетные значения для оценки адекватности уравнений по критерию Фишера

S_b^2	S_{bi}	Кoeffициенты регрессии						S_{ad}^2
		b_0	b_1	b_2	$b_{1,2}$	b_{11}	b_{22}	
79,4	2,1	81,5	-1,6	-0,3	-2,55	-1,4	-10,0	22,8

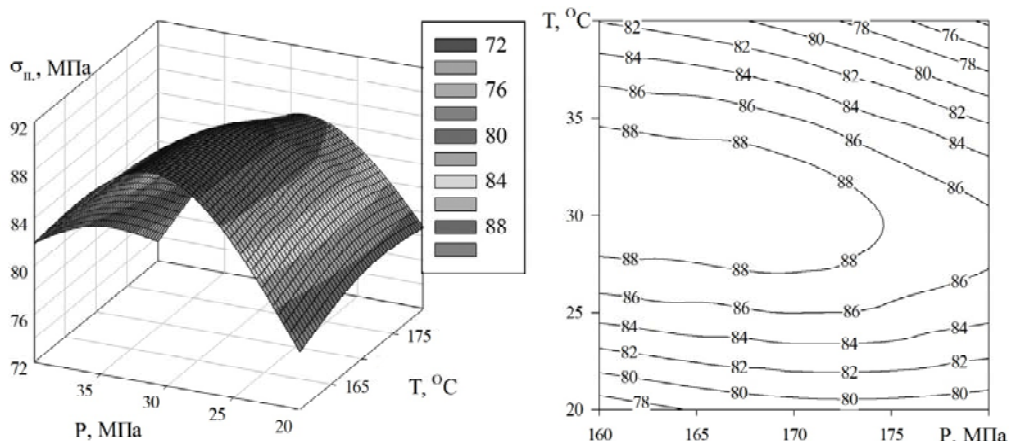


Рис. 1. Зависимость предела прочности от температуры (T) и давления (P) переработки

Как видно из рис. 1, максимум параметра оптимизации находится в интервале 160–173 °C; 27–34 МПа.

Список литературы

1. Маслеников К. Н. Химические волокна: словарь-справочник / К. Н. Маслеников ; под ред. проф. А. А. Конкина. – М. : Химия, 1973. – 192 с.

2. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. Л. Чернова. – М. : Физматгиз, 1965. – 340 с.
 3. Большев Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. – М. : Наука, 1965. – 474 с.

Одержано 16.10.2017

Буря О.І., Лі Ю., Калініченко С.В., Єрьоміна К.А., Ліпко О.О., Михайлова О.І. Оптимізація параметрів переробки органопластиків на основі фенолформальдегідної смоли

Досліджено вплив режимів переробки на міцність органопластиків на основі фенолформальдегідної смоли, армованої органічним волокном, за допомогою математичного планування експерименту. Показано, що композиція характеризується найбільшою міцністю при температурі $T = 160-173$ °C і тиску $P = 27-34$ МПа. Отримана математична модель, що адекватно описує досліджуваний процес.

Ключові слова: органопластики, міцність, математичне планування експерименту, параметри переробки.

Burya A., Li Yu., Kalinichenko S., Yeriomina Ye., Lipko Ye., Mihaylova O. Optimization of processing parameters of organoplastics based on phenol-formaldehyde resin

The influence of processing regimes on strength of organic plastics based on phenol-formaldehyde resin reinforced with organic fiber is investigated, through of mathematical planning of the experiment, in the article. It is shown that the composition is characterized by the greatest strength at a temperature $T = 160-173$ °C and a pressure $P = 27-34$ MPa. A mathematical model that adequately describes the process under investigation is obtained.

Key words: organoplastics, strength, mathematical planning of the experiment, processing parameters.