

Г.О. Сіренко¹, Л.В. Базюк¹, В.П. Свідерський², С.М. Тараненко²

Залежність теплофізичних властивостей від температури для багатокомпонентної композиції на основі ароматичного поліаміду

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено залежність між теплопровідністю і температурою для композитів на основі ароматичного поліаміду при різних концентраціях комбінованого наповнювача. За допомогою отриманих рівнянь регресії виявлено залежність коефіцієнта теплопровідності матеріалу від вмісту в ньому графіту, вуглецевого і базальтового волокна.

Ключові слова: композиційні матеріали, ароматичний поліамід, вуглецеві волокна, базальтові волокна, графіт, наповнювач, коефіцієнт теплопровідності, температура.

Стаття поступила до редакції 11.03.2005; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

У роботі [1] досліджено залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) від типу і форми наповнювачів. У роботі [2] виявлено вплив складу композиції на інтенсивність зношування і коефіцієнт теплопровідності, при цьому показано, що зносостійкість композиційних матеріалів на основі термостійких полімерів в умовах граничних навантажень і обмеженого мащення пов'язана з теплопровідністю [3,4]. У роботах [6 – 9] показано, що теплофізичні властивості залежать від орієнтації волокон, а в [5,7,8] – виявлено, що на теплопровідність і зносостійкість композиційних матеріалів на основі ПТФЕ значно впливає ступінь попередньої деформації. Виявлені залежності антифрикційних теплофізичних властивостей від температури відносяться до однокомпонентного волокнистого наповнювача.

Мета даної роботи полягала в тому, щоби встановити залежність теплопровідності композицій на основі ароматичного поліаміду та комбінованого наповнювача з високим і низьким коефіцієнтом теплопровідності від температури при різних концентраціях складових композиту.

І. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були композиційні матеріали на основі ароматичного поліаміду фенілон

С-2 (продукт поліконденсації метафенілендіаміна і дихлорангідридів ізофталевої (60%) і терефталевої (40%) кислот), наповнених високоміцним графітованим вуглецевим волокном із стрічки ВМН-4; базальтовим волокном і колоїдним графітом С-1. Властивості цих матеріалів приведені в [10–15], де класифікацію вуглецевих волокон визначено за [16, 17]: НМ – високомодульне; ПАН – з поліакрилонітрильної тканини, стрічки або волокна; $\rho = 1800 \text{ кг/м}^3$ – питома густина волокна; $\gamma = 1,0 \%$ – відносно подовження при розриві; $d_b = 6,0 \text{ мкм}$ – середній діаметр волокна; $\sigma_b = 2,0\text{-}2,5 \text{ ГПа}$ – міцність волокна при розтягуванні; $E_b = 240\text{-}300 \text{ ГПа}$ – модуль пружності волокна при розтягуванні; $T_k = 2673 \pm 20 \text{ К}$ – кінцева температура термообробки волокнистих матеріалів.

Базальтові волокна отримані з мінералів Берестовецького родовища і мали такі характеристики: $\rho = 2700 \text{ кг/м}^3$; $\gamma = 1\text{-}4 \%$; $d_b = 11 \text{ мкм}$; $\sigma_b = 1,8\text{-}2,2 \text{ ГПа}$; $E_b = 93\text{-}114 \text{ ГПа}$.

Колоїдний графіт С-1 був отриманий графітизацією термоантрациту при $2773 \pm 100 \text{ К}$ з наступним дробленням в колоїдному млинку. Графіт С-1 мав такі характеристики: вміст золи 1,5%; вологість 0,5%; тонкість млива: розмір частинок 1 – 80 мкм, розмір частинок основної фракції 1 – 8 мкм (75%), залишок на ситі з отворами 63 мкм – менше 0,5%.

Композиції на основі ароматичного поліаміду і дисперсій волокон, порошоків графіту або вуглецевих волокон отримували за ХМА-технологією [18]. Подрібнення вихідних вуглецевих волокнистих

Таблиця 1

Матриця рототабельного планування другого порядку, що використана в експериментах даної роботи

Номер досліджу	Матриця планування		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	-1,682	0	0
10	+1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	+1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	+1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

матеріалів проводилось в молотковій дробарці КДУ "Українка" при 3000 об./хв. робочих органів, а потім в млинку ножового типу МРП-1 при 7000 об./хв. (частота обертання ножа 117с^{-1} , максимальна швидкість 78 м/с) 10 хв. для вуглецевих волокон і 20 хв. для базальтового волокна до одержання волокна з насипною густиною $\rho = 30\text{--}50 \text{ кг/м}^3$. Порошки ароматичного поліаміду і наповнювачів змішували в млинку МРП-1 при 7000 об./хв. за 5 хв. При цьому процес змішування супроводжувався, разом з тим, додатковим подрібненням порошоків полімеру, графіту і волокон. Волокна до і після змішування мали об'ємний (масовий) гамма-розподіл або розподіл Вейбулла за довжинами в межах 20 – 1200 мкм [19]. Заготовки були виготовлені за технологією переробки ароматичних поліамідів пресуванням [20]. Волокна були розташовані хаотично в шарах, які були перпендикулярні до зусилля пресування, напрямку деформування та напрямку теплового потоку при дослідженні теплопровідності від температури.

Теплопровідність досліджуваних матеріалів вимірювали за допомогою приладу ИТЛ-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми. Плоскі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості поверхні $R_z = 0,63$. Вимірювання проводили згідно стандартної методики. При введенні в експлуатацію вимірювача ИТЛ-400 робили градування. Вимірювання проводили в інтервалі температур 323 – 473 К через 25 К.

II. Результати та обговорення

У проведеному дослідженні функцією відгуку являвся коефіцієнт теплопровідності композиції на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, а незалежними змінними (факторами) – концентрація графітованого вуглецевого волокна (ВВ), базальтового (БВ) волокна і колоїдного графіту С-1 (Гр). Зміну теплофізичних властивостей композитів від температури представлялося описати інтерполяційними моделями в довільно широкому інтервалі варіювання факторів. Враховуючи це завдання і випадковість зміни теплофізичних властивостей, що знаходяться під впливом цілого комплексу змінних керованих і випадкових факторів, очікувалася нелінійна залежність між параметрами оптимізації і вибраними в експерименті факторами.

Порівняно з іншими планами більш потужний критерій оптимальності мають рототабельні плани другого порядку, особливо корисні та дуже ефективні при кількості факторів, рівній 3. Тому для дослідження працездатності композиції в залежності від наповнювача використовувалося рототабельне планування другого порядку при $k=3$. В цьому випадку застосовували матрицю планування, згідно якої загальна кількість дослідів рівна 20, в тому числі шість повторних дослідів в центрі плану ($n_0 = 6$) і вісім дослідів в "ядрі" плану ($n_{\text{я}} = 8$) (табл. 1).

Найменування факторів, інтервали і рівні їх варіювання приведені нижче (табл. 2).

Таблиця 2

Фактори, рівні та інтервал варіювання

Фактор	Концентрація графітового волокна, %	Концентрація графіту, %	Концентрація базальтового волокна, %
Позначення фактора	$C_1 (x_1)$	$C_2 (x_2)$	$C_3 (x_3)$
Рівні варіювання			
-1,682	3,41	2,31	4,00
-1,0	9,81	6,50	13,12
0	19,2	12,65	26,50
+1,0	28,59	18,80	39,88
+1,682	34,99	22,99	49,61
Інтервал варіювання	9,39	6,15	13,38

В якості математичної моделі прийнято поліном другого порядку, у вигляді:

$$y_u = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (1)$$

де y_u – значення λ_u ; u – індекс номера дослідів за матрицею (табл. 1).

В результаті реалізації робочої матриці були отримані рівняння коефіцієнта теплопровідності λ_t від факторів (де температура $t = T$ випробувань):

$$\lambda_{200} = 0,584 + 0,041x_1 + 0,096x_2 - 0,025x_1x_2 - 0,035x_1x_3 + 0,05x_1^2 + 0,067x_2^2 + 0,054x_3^2; \quad (2)$$

$$\lambda_{175} = 0,567 + 0,034x_1 + 0,093x_2 - 0,02x_1x_2 - 0,024x_1x_3 + 0,055x_1^2 + 0,075x_2^2 + 0,048x_3^2; \quad (3)$$

$$\lambda_{150} = 0,55 + 0,0304x_1 + 0,09x_2 - 0,024x_1x_2 - 0,0254x_1x_3 + 0,051x_1^2 + 0,074x_2^2 + 0,054x_3^2; \quad (4)$$

$$\lambda_{125} = 0,534 + 0,024x_1 + 0,0884x_2 - 0,0215x_1x_2 - 0,019x_1x_3 + 0,051x_1^2 + 0,076x_2^2 + 0,053x_3^2; \quad (5)$$

$$\lambda_{100} = 0,543 + 0,030x_1 + 0,096x_2 - 0,03x_1x_2 + 0,056x_1^2 + 0,07x_2^2 + 0,061x_3^2; \quad (6)$$

$$\lambda_{75} = 0,515 + 0,035x_1 + 0,09x_2 + 0,063x_1^2 + 0,081x_2^2 + 0,048x_3^2; \quad (7)$$

$$\lambda_{50} = 0,51 + 0,034x_1 + 0,107x_2 + 0,118x_1^2 + 0,146x_2^2 + 0,040x_3^2. \quad (8)$$

Отримані рівняння регресії дають можливість виявити залежність коефіцієнта теплопровідності матеріалу від вмісту в ньому графіту, вуглецевого і базальтового волокна.

На основі отриманих результатів з метою прогнозування ділянки застосування і експлуатаційних властивостей шукали лінійний кореляційний зв'язок між коефіцієнтом теплопровідності і температурою випробувань з урахуванням вмісту інгредієнтів в композиті. Вибірковий коефіцієнт кореляції обчислили за формулою:

$$r_{\text{розр}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i) - N \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i^2) - N \cdot (\bar{y})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^2) - N \cdot (\bar{x})^2}} \quad (9)$$

Критичне значення коефіцієнта кореляції знаходили за [21]: $r_{\text{кр.}} \{ \alpha = 0,05; f = N - 2 = 5 \} = 0,754$.

Розрахунки коефіцієнтів кореляції дали такі результати:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{розр.1}} &= -0,436 && \text{для концентрації } (x_1 = 0; x_2 = +1,682; x_3 = 0); \\ \Gamma_{\text{розр.2}} &= -0,565 && \text{для концентрації } (x_1 = +1; x_2 = +1; x_3 = +1); \\ \Gamma_{\text{розр.3}} &= -0,352 && \text{для концентрації } (x_1 = +1,682; x_2 = 0; x_3 = 0); \\ \Gamma_{\text{розр.4}} &= -0,483 && \text{для концентрації } (x_1 = -1,682; x_2 = 0; x_3 = 0); \\ \Gamma_{\text{розр.5}} &= -0,429 && \text{для концентрації } (x_1 = 0; x_2 = -1,682; x_3 = 0); \\ \Gamma_{\text{розр.6}} &= -0,712 && \text{для концентрації } (x_1 = -1; x_2 = -1; x_3 = -1); \\ \Gamma_{\text{розр.7}} &= -0,729 && \text{для концентрації } (x_1 = +1,682; x_2 = +1,682; x_3 = +1,682); \\ \Gamma_{\text{розр.8}} &= 0,851 && \text{для концентрації } (x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = +1,682); \\ \Gamma_{\text{розр.9}} &= 0,851 && \text{для концентрації } (x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = -1,682); \\ \Gamma_{\text{розр.10}} &= -0,794 && \text{для концентрації } (x_1 = -1,682; x_2 = -1,682; x_3 = -1,682); \\ \Gamma_{\text{розр.11}} &= -0,078 && \text{для концентрації } (x_1 = +1; x_2 = +1; x_3 = -1); \\ \Gamma_{\text{розр.12}} &= 0,448 && \text{для концентрації } (x_1 = +1; x_2 = -1; x_3 = +1); \\ \Gamma_{\text{розр.13}} &= 0,505 && \text{для концентрації } (x_1 = +1; x_2 = -1; x_3 = -1); \\ \Gamma_{\text{розр.14}} &= 0,254 && \text{для концентрації } (x_1 = -1; x_2 = +1; x_3 = +1); \\ \Gamma_{\text{розр.15}} &= -0,424 && \text{для концентрації } (x_1 = -1; x_2 = +1; x_3 = -1); \\ \Gamma_{\text{розр.16}} &= -0,044 && \text{для концентрації } (x_1 = -1; x_2 = -1; x_3 = +1); \\ \Gamma_{\text{розр.17}} &= 0,964 && \text{для концентрації } (x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = 0). \end{aligned} \quad (10)$$

У даному випадку $r_{\text{кр.}} > |r_{\text{розр.}}|$ (окрім $r_{\text{розр.8}}$, $r_{\text{розр.9}}$, $r_{\text{розр.10}}$, $r_{\text{розр.17}}$), то нульова гіпотеза H_0 при рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції не відкидається з $p = 0,95$, тобто немає підстав вважати,

що між λ_i (де $i = 1-7, 11-16$ за (10)) і T є тісний лінійний зв'язок. Ступінь лінійності знайдемо, ввівши поняття *коефіцієнта лінійності* (або нелінійності) математичної моделі 1-го порядку:

$$\xi = \left| \frac{r_{розр.}}{r_{сп.}} \right|. \quad (11)$$

Коефіцієнт лінійності дорівнює:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 = 0,578; \xi_6 = 0,944; \xi_{11} = 0,103; \xi_{16} = 0,058 \\ \xi_2 = 0,749; \xi_7 = 0,967; \xi_{12} = 0,594; \xi_{17} = 1,279 \cdot \\ \xi_3 = 0,467; \xi_8 = 1,129; \xi_{13} = 0,670; \\ \xi_4 = 0,641; \xi_9 = 1,129; \xi_{14} = 0,337; \\ \xi_5 = 0,569; \xi_{10} = 1,053; \xi_{15} = 0,562. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

У зв'язку з тим, що $\xi_6 \xi_7 \xi_8 \xi_9 \xi_{10} \xi_{17} \approx 1$, перевіримо наявність лінійного зв'язку між λ і T за більш точним співвідношенням:

$$z_{розр.} = \left| \frac{1}{2} \ln \frac{1+r}{1-r} \right| \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} z_{розр.1} = 0,467; \quad z_{розр.7} = 0,926; \quad z_{розр.13} = 0,556; \\ z_{розр.2} = 0,641; \quad z_{розр.8} = 1,260; \quad z_{розр.14} = 0,260; \\ z_{розр.3} = 0,296; \quad z_{розр.9} = 1,260; \quad z_{розр.15} = 0,453; \\ z_{розр.4} = 0,529; \quad z_{розр.10} = 1,081; \quad z_{розр.16} = 0,044; \\ z_{розр.5} = 0,459; \quad z_{розр.11} = 0,078; \quad z_{розр.17} = 2,003. \\ z_{розр.6} = 0,892; \quad z_{розр.12} = 0,483; \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Розрахуємо добуток ($z_{табл.} \cdot \sigma_z$), де $z_{табл.}$ є квантиль випадкової величини для ймовірності p :

$$z_p \{p = 1 - \frac{\alpha}{2} = 0,975\} = 1,96 \quad [22], \text{ а середнє}$$

квадратичне відхилення для функції z перетворення Фішера $r_{1,2} \sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,5$, де $N = 7$ – кількість

досліджених температур, то $(z_p \cdot \sigma_z) = 0,98$. Так як $|z_{розр.}| < (z_p \cdot \sigma_z)$, то приймаємо гіпотезу про те, що немає лінійного зв'язку між коефіцієнтом теплопровідності і температурою, що повністю відповідає першому методу дослідження лінійного зв'язку. Оскільки $|z_{розр.8}, z_{розр.9}, z_{розр.10}, z_{розр.17}| \geq (z_p \cdot \sigma_z)$, то між λ і T є лінійний зв'язок. *Ступінь нелінійності* математичної моделі між λ_i і T , де $i = 1 - 7, 11 - 16$ за (10), дорівнює

$$\xi' = \left| \frac{(z_p \cdot \sigma_z)}{z_{розр.}} \right|; \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} \xi'_1 = 2,099; \quad \xi'_6 = 1,099; \quad \xi'_{14} = 3,769; \\ \xi'_2 = 1,529; \quad \xi'_7 = 1,058; \quad \xi'_{15} = 2,163; \\ \xi'_3 = 3,311; \quad \xi'_{11} = 12,564; \quad \xi'_{16} = 22,273. \\ \xi'_4 = 1,853; \quad \xi'_{12} = 2,029; \\ \xi'_5 = 2,135; \quad \xi'_{13} = 1,763; \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Ступінь лінійності математичної моделі між λ_i і T , де $i = 8, 9, 10, 17$ за (10), дорівнює

$$\xi = \left| \frac{z_{розр.}}{(z_p \cdot \sigma_z)} \right|; \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} \xi_8 = 1,286; \xi_{10} = 1,103; \\ \xi_9 = 1,286; \xi_{17} = 2,044. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

За значеннями коефіцієнта кореляції знайдемо лінійні рівняння за [22]:

$$\lambda_i = \bar{\lambda}_i + r_{1,2} \frac{S_{\lambda}}{S_T} (T - \bar{T}); \quad (19)$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_8 = 0,0006 \cdot T + 0,443; \\ \lambda_9 = 0,0006 \cdot T + 0,443; \\ \lambda_{10} = -0,0024 \cdot T + 1,739; \\ \lambda_{17} = 0,0005 \cdot T + 0,354. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Знайдемо нелінійний зв'язок $\lambda_i = f(T)$ для $i = 1 - 7, 11 - 16$ у формі:

$$y = b_0 + \frac{b_1}{x}; \quad (21)$$

$$y = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 \quad (22)$$

де $y = \lambda_i$, $x = T$.

Використовуючи метод найменших квадратів знаходили коефіцієнти b_0 і b_1 рівнянь (21) і (22), вирішуючи такі системи нормальних рівнянь відносно цих коефіцієнтів:

$$\sum_{i=1}^N y_i = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i} + N \cdot b_0 \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i \cdot \frac{1}{x_i} = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i^2} + b_0 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i}$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i + b_{11} N \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\sum_{i=1}^N x_i^2 y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^4 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i^2$$

Відповідно для кожної точки плану було отримано рівняння:

$$\lambda_1 = 0,6655 + \frac{107,5195}{T}; \quad (25)$$

$$\lambda_2 = 0,5799 + \frac{100,6975}{T}; \quad (26)$$

$$\lambda_3 = 0,5864 + \frac{74,8911}{T}; \quad (27)$$

$$\lambda_4 = 0,4517 + \frac{84,6586}{T}; \quad (28)$$

$$\lambda_5 = 0,4221 + \frac{78,5234}{T}; \quad (29)$$

$$\lambda_6 = 0,3552 + \frac{89,2308}{T}; \quad (30)$$

$$\lambda_7 = 0,1660 + \frac{412,7313}{T}; \quad (31)$$

$$\lambda_{11} = 0,7773 + \frac{34,7233}{T}; \quad (32)$$

$$\lambda_{12} = 0,5970 + \frac{33,5801}{T}; \quad (33)$$

$$\lambda_{13} = 0,8253 - \frac{44,2769}{T}; \quad (34)$$

$$\lambda_{44} = 0,8896 - \frac{21,1173}{T}; \quad (35)$$

$$\lambda_{45} = 0,6672 + \frac{54,4290}{T}; \quad (36)$$

$$\lambda_{46} = 0,5789 + \frac{13,1905}{T}; \quad (37)$$

$$\lambda_1 = 4,6225 - 0,0182 \cdot T + 2,21 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (38)$$

$$\lambda_2 = 3,7785 - 0,0144 \cdot T + 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (39)$$

$$\lambda_3 = 4,2305 - 0,01723 \cdot T + 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (40)$$

$$\lambda_4 = 3,1812 - 0,01234 \cdot T + 1,49 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (41)$$

$$\lambda_5 = 3,2083 - 0,01275 \cdot T + 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (42)$$

$$\lambda_6 = 2,3163 - 0,008295 \cdot T + 0,975 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (43)$$

$$\lambda_7 = 9,6233 - 0,04035 \cdot T + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (44)$$

$$\lambda_{11} = 3,7243 - 0,0145 \cdot T + 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (45)$$

$$\lambda_{12} = 2,1194 - 0,0072 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (46)$$

$$\lambda_{13} = 2,0796 - 0,0073 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (47)$$

$$\lambda_{14} = 2,2954 - 0,0076 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (48)$$

$$\lambda_{15} = 2,3352 - 0,0075 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (49)$$

$$\lambda_{16} = 2,2774 - 0,0085 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (50)$$

Адекватність рівнянь (25) – (50) перевіряли за критерієм Фішера, попередньо розрахувавши:

- дисперсію адекватності

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda}; \quad (51)$$

де \hat{y}_i - розраховане значення λ для і-тої точки плану;

λ - кількість коефіцієнтів (включаючи і b_0) рівняння, що перевіряється на адекватність;

- дисперсію помилки

$$S_{ном}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{N - 1}. \quad (52)$$

Ступені адекватності за критерієм Фішера обчислювали за формулою

$$F_{розр} = \frac{S_{ад}^2}{S_{ном}^2} \quad (53)$$

за рівняннями (25) – (37):

$$\left. \begin{aligned} F_{розр.1} = 0,883; F_{розр.6} = 0,481; F_{розр.14} = 1,166; \\ F_{розр.2} = 0,700; F_{розр.7} = 0,442; F_{розр.15} = 0,924; \\ F_{розр.3} = 0,964; F_{розр.11} = 1,162; F_{розр.16} = 1,490; \\ F_{розр.4} = 0,825; F_{розр.12} = 1,018; \\ F_{розр.5} = 0,894; F_{розр.13} = 0,979; \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

за рівняннями (38) – (50):

$$\left. \begin{aligned} F_{розр.1} = 0,481; F_{розр.6} = 0,269; F_{розр.14} = 0,890; \\ F_{розр.2} = 0,201; F_{розр.7} = 0,149; F_{розр.15} = 0,902; \\ F_{розр.3} = 0,283; F_{розр.11} = 1,213; F_{розр.16} = 0,998; \\ F_{розр.4} = 0,511; F_{розр.12} = 1,455; \\ F_{розр.5} = 0,573; F_{розр.13} = 0,564; \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Співставляємо $F_{розр.}$ з $F_{табл.} = 4,51$ для рівнянь (25) – (37) при рівні значущості $\alpha = 0,05$; $f_{ад.} = N - \lambda = 5$; $f_{ном.} = N - 1 = 6$ та $F_{розр.}$ з $F_{табл.} = 4,66$ для рівнянь (38) – (50) при рівні значущості $\alpha = 0,05$; $f_{ад.} = N - \lambda = 4$; $f_{ном.} = N - 1 = 6$. У даних випадках $F_{табл.}$ більше за $F_{розр.}$, то нульові гіпотези приймаються, що означає, що моделі адекватні.

За формулою $\zeta = \frac{F_{табл.}}{F_{розр.}}$ дамо оцінку ступені

відхилення адекватних моделей від теоретичного розподілу Фішера:

для рівнянь (25) – (37):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 = 5,110; \zeta_5 = 5,044; \zeta_{12} = 4,430; \zeta_2 = 6,447; \\ \zeta_6 = 9,378; \zeta_{13} = 4,607; \\ \zeta_3 = 4,667; \zeta_7 = 10,199; \zeta_{14} = 3,868; \\ \zeta_4 = 5,468; \zeta_{11} = 3,882; \zeta_{15} = 4,879; \\ \zeta_{16} = 3,027. \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

для рівнянь (38) – (50):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 = 9,688; \zeta_5 = 8,1326; \zeta_{12} = 5,236; \\ \zeta_2 = 23,237; \zeta_6 = 17,330; \zeta_{13} = 8,262; \\ \zeta_3 = 16,449; \zeta_7 = 31,187; \zeta_{14} = 3,997; \\ \zeta_4 = 9,122; \zeta_{11} = 3,842; \zeta_{15} = 5,166; \\ \zeta_{16} = 4,669. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

З даних (56), (57) видно, що ступені адекватності результатів, що апроксимовані за (22), більші, ніж за (21).

На підставі рівнянь (38) – (50) на рис. 1, 2 показано зміну коефіцієнта теплопровідності від температури при різній концентрації компонентів.

Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають композиції, що містять максимальну кількість графіту (рис.1, крива 1), а також композиція, в якій вміст трьох компонентів відповідає за планом "+1" (рис.2, крива 7). Найменший коефіцієнт теплопровідності мають композиції, що містять мінімальну кількість графіту (рис.1, крива 6), що відповідає теоретичним даним, так як відомо, що коефіцієнт теплопровідності графіту вищий (66 Вт/м·К), ніж графітованого вуглецевого волокна (54 Вт/м·К), і тим більше базальтового волокна.

На підставі рівнянь (20) на рис. 3 показано лінійну залежність між коефіцієнтом теплопровідності і температурою при мінімальному вмісті вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис.3, крива 10), причому із зростанням температури коефіцієнт теплопровідності зменшується. При мінімальному і максимальному вмісті базальтового волокна (рис.3, криві 8,9) і за відсутності комбінованого наповнювача (рис. 3, крива 17) спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності від температури.

Вплив температури найбільш помітно в композиціях з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис.2 крива 7, рис.3, крива 10).

Пояснити виявлені властивості можна наступним чином. Компоненти комбінованого наповнювача працюють як зв'язані елементи. Якщо для однокомпонентного наповнювача – вуглецевого волокна – теплопровідність від температури лінійно зростає, то для комбінованого наповнювача ця закономірність змінюється: для більшості співвідношень компонентів комбінованого наповнювача теплопровідність композиту з температурою знижується, проходячи через мінімум. Крім того, чим більша концентрація комбінованого наповнювача, тим сильніше виявляється виявлена закономірність. І лише для максимального і мінімального вмісту базальтового волокна, а також

Залежність теплофізичних властивостей від температури для...

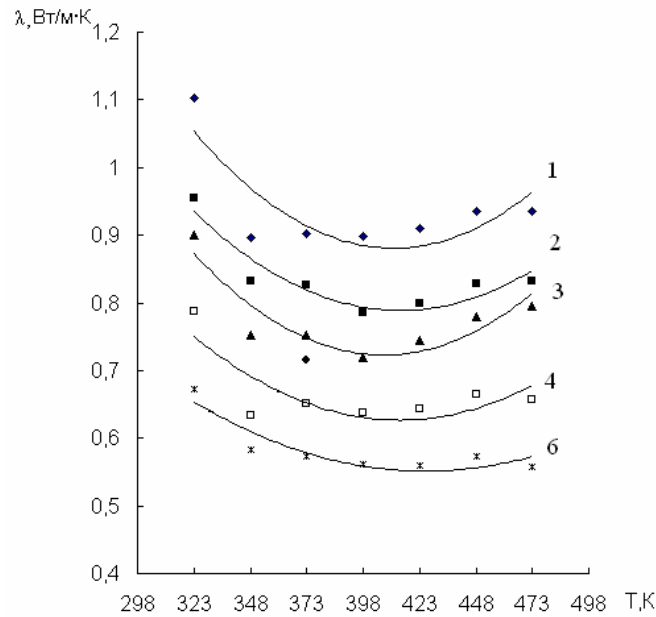


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури для композицій на основі ароматичного поліаміду:

1 – з максимальним вмістом графіту (23 мас. ч.) ($x_1 = 0; x_2 = +1,682; x_3 = 0$);

2 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1; x_2 = +1; x_3 = +1$);

3 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (35 мас. ч.) ($x_1 = +1,682; x_2 = 0; x_3 = 0$);

4 – з мінімальним вмістом вуглецевого волокна (3,4 мас. ч.) ($x_1 = -1,682; x_2 = 0; x_3 = 0$);

6 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1; x_2 = -1; x_3 = -1$)

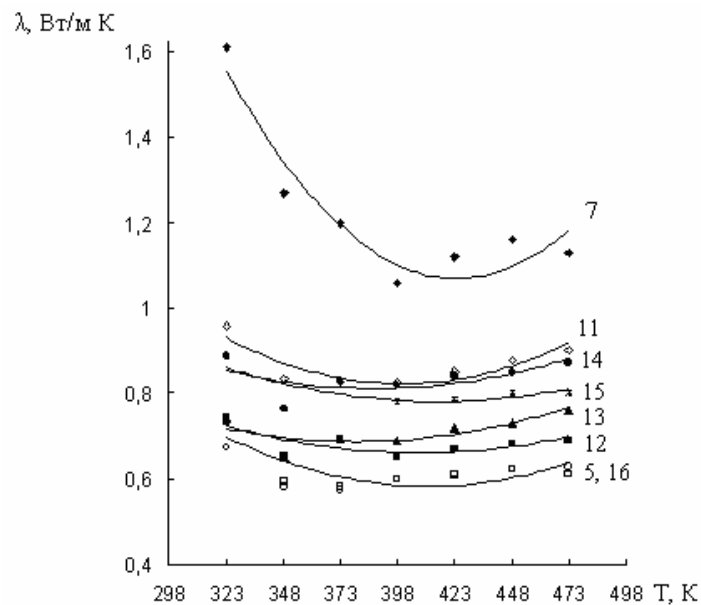


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури для композицій на основі ароматичного поліаміду:

5 – з мінімальним вмістом графіту (2,31 мас. ч.) ($x_1 = 0; x_2 = -1,682; x_3 = 0$);

7 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (34,99 мас. ч.), графіту (22,99 мас. ч.) і базальтового волокна (49,61 мас. ч.) ($x_1 = +1,682; x_2 = +1,682; x_3 = +1,682$);

11 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1; x_2 = +1; x_3 = -1$);

12 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1; x_2 = -1; x_3 = +1$);

13 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1; x_2 = -1; x_3 = -1$);

14 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1; x_2 = +1; x_3 = +1$);

15 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1; x_2 = +1; x_3 = -1$);

16 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1; x_2 = -1; x_3 = +1$)

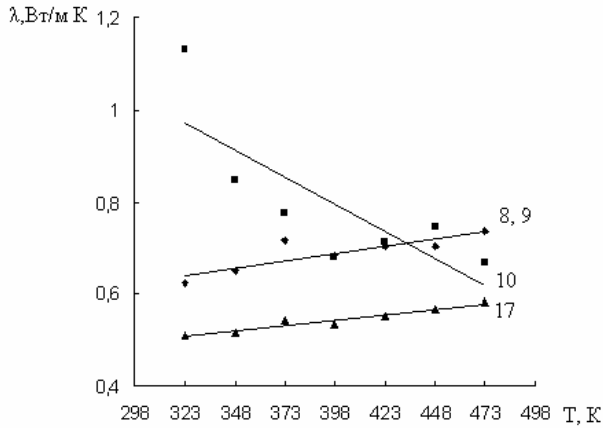


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури для композицій на основі ароматичного поліаміду:

- 8 – з максимальним вмістом базальтового волокна (49,61 мас. ч.) ($x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = +1,682$);
- 9 – з мінімальним вмістом базальтового волокна (4,00 мас. ч.) ($x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = -1,682$);
- 10 – з мінімальним вмістом вуглецевого волокна (3,4 мас. ч.), графіту (2,3 мас. ч.) і базальтового волокна (4,00 мас. ч.) ($x_1 = -1,682; x_2 = -1,682; x_3 = -1,682$);
- 17 – за відсутності наповнювачів ($x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = 0$)

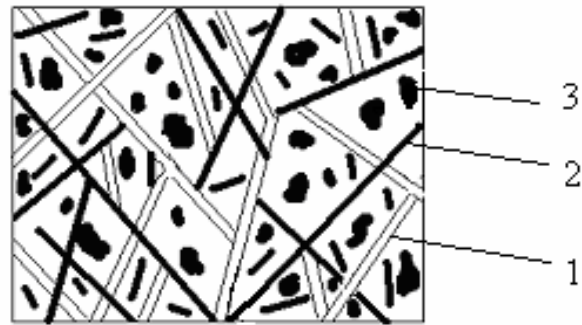


Рис. 4. Комірка композиту, який містить вуглецеві волокна (1) з високою теплопровідністю та базальтові волокна (2) з низькою теплопровідністю, при наявності в ній високодисперсного наповнювача – графіту (3) з високою теплопровідністю

для мінімального вмісту всіх трьох компонентів наповнювача ця закономірність перетворюється на лінійну залежність.

Наявність мінімуму на залежності $\lambda = f(T)$ свідчить, що комірка композиту (рис.4), яка містить вуглецеві волокна з високою теплопровідністю та базальтові волокна з низькою теплопровідністю розподілені за законом Вейбулла або гамма-розподілом при наявності в ній високодисперсного наповнювача – графіту з високою теплопровідністю, значно змінює процес проходження теплового потоку при теплопровідності, порівняно з однокомпонентним наповнювачем.

Висновки

1. Таким чином, застосовуючи дані рівняння, а також експериментальні залежності, можна в досліджуваному інтервалі температур і концентрацій наповнювачів прогнозувати коефіцієнт теплопровідності розробленого матеріалу.

2. Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають композиції, що містять максимальну кількість графіту, найменший коефіцієнт теплопровідності

мають композиції, що містять мінімальну кількість графіту. Вплив температури найбільш помітно в композиціях з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна.

3. Для більшості співвідношень компонентів комбінованого наповнювача теплопровідність композиту з температурою знижується, проходячи через мінімум.

4. В науковий обіг при дослідженні теплофізичних властивостей вперше введено поняття ступеня лінійності (або нелінійності) математичної моделі 1-го порядку та ступеня адекватності математичних моделей.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Базюк Л.В. – аспірантка кафедри теоретичної і прикладної хімії.
Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин;
Тараненко С.М. – кандидат технічних наук, доцент кафедри економіки і менеджменту промислових підприємств.

- [1] Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович. Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів // *Фізика і хімія твердого тіла*, 5 (3), сс. 557-563 (2004).
- [2] Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович. Вплив складу полімерної композиції на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності // *Тези допов. V Міжнар. науково-технічної конференції „Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)*, сс. 27 – 28 (2003).

- [3] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, С.Н. Тараненко. Износостойкость композиционных материалов на основе термостойких полимеров в условиях предельных нагрузок и ограниченной смазки // *Трение и износ*, **9**, (5), сс. 841-851 (1988).
- [4] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, С.Н. Тараненко. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров. // *Проблемы трения и изнашивания*, (42), сс. 36-38 (1992).
- [5] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, В.Ф. Вельбой, Л.М. Кириченко. Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов // *Композиционные полимерные материалы*, **14**, сс. 43-45 (1992).
- [6] Г.А. Сиренко, О.С. Дробот, В.П. Сви́дерский. Теплопроводность углетекстоли́тов // *Композиційні полімерні матеріали*, **22** (1) сс. 43-46 (2000).
- [7] Г.О. Сіренко, В.П. Вельбой, Л.М. Кириченко, В.П. Сві́дерський. Дослідження зносостійкості і теплопровідності деформованого композиційного матеріалу флубон-15 // Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля „Проблеми сучасного машинобудування”, сс. 83-84 (1996).
- [8] Теплопровідність і зносостійкість деформованих композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену / В. П. Сві́дерський, Г. О. Сіренко, Л. М. Кириченко, В. П. Вельбой // *Матеріали Міжнар. семінару з проблем фізики і механіки процесів формування і спікання порошків та композиційних матеріалів, механіки та феноменології руйнування, Ін-т проблем матеріалознавства НАНУ-ЛДТУ, Луцьк*, сс. 28 – 29 (2000).
- [9] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, С.Н. Тараненко. Исследование теплофизических свойств композитов неоднородной структуры // *Тез. докл. 6-й республ. конф. по высокомолекул. соединениям*, УкрНИИНТИ, Киев, сс. 86-87 (1988).
- [10] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техника, Киев. 246 с. (1978).
- [11] Г.А. Сиренко *Антифрикционные карбопластики*. Техніка, Київ, 195с. (1985).
- [12] Д.Д. Джигирис, А.К. Волынский, П.П. Козловский и др. Основы технологии получения базальтовых волокон и их свойства // *Базальто-волокнистые композиционные материалы и конструкции*, сс. 54-81 (1980).
- [13] Мор Дж. Стекланные волокна // *Наполнители для полимерных композиционных материалов*, сс. 540 – 587 (1981).
- [14] Р. Сабраманиэн, Х. Аустин *Базальтовые волокна* // *Наполнители для полимерных композиционных материалов*. Химия, Москва. сс. 587-595 (1981).
- [15] С.И. Белов, А.М. Сигарев, В.К. Соляков, В.А. Черных. О некоторых причинах разнотности искусственного графита // *Конструкционные материалы на основе графита*, **2**, сс. 27-34 (1966).
- [16] Г.О. Сіренко *Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон*: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, Київ. 431 с. (1997).
- [17] В.П. Сві́дерський, О.І. Федоришин. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна // *Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія*, (I), сс. 118-132 (2001).
- [18] А.с. 1736171 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18. *Способ получения антифрикционной композиции «флубон»* / Г. А. Сиренко, А. Ф. Будник (Украина) (1992).
- [19] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // *Композиційні полімерні матеріали*, **25**(1), сс. 49-53 (2001).
- [20] Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. *Термостойкие ароматические полиамиды*. Химия, Москва. 256 с (1975).
- [21] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. : Наука, Москва. 280 с. (1976).
- [22] М.Н. Степнов. *Статистическая обработка результатов механических испытаний*. Машиностроение, Москва. 232с. (1972).

H.O. Sirenko¹, L.V. Bazyuk¹, V.P. Svidersky², S.M. Taranenko²

The Dependence of Thermophysical Properties from Temperature for composite with many components on the base of the aromatic polyamide

¹*‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,*
²*Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Hmelnytsky, 29016, Ukraine*

Dependence between thermal conductivity and temperature of composite materials based on aromatic polyamide with different fillers is explored.