

РАЗРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Кравцова Л.В., Букетов А.В., Пирог А.П.

Херсонская государственная морская академия

Разработана математическая модель для прогнозирования свойств гетерогенных полимерных композитов. На начальном этапе проведен эксперимент по исследованию основных свойств полимерных композитов. На следующем этапе найдена аналитическая зависимость искомого свойства композита от известных характеристик и построена математическая модель, которая иллюстрирует изменение свойств материала от концентрации наполнителя.

Ключевые слова: модель, композит, свойства.

Постановка задачи. Общеизвестно, что одним из основных современных научных направлений является замена реальных объектов их упрощенными представлениями с целью изучения взаимосвязи свойств исходных объектов для последующего прогнозирования их поведения в критических условиях эксплуатации [1]. В таких случаях необходимым этапом исследования является построение математической модели объекта, которая представляет закономерности поведения входящих в объект компонентов и их взаимосвязи. Исходя из этого следует заметить, что при изучении структуры и свойств таких сложных систем, как гетерогенные полимерные композиты, моделирование процессов их структурообразования, взаимодействия ингредиентов на границе раздела фаз является важным и необходимым этапом изучения закономерностей формирования материалов, которые в основном определяют их эксплуатационные характеристики. Кроме того, оптимизация структуры полимерных композитов на первом этапе и прогнозирование свойств защитных покрытий на последующих этапах исследования является важной проблемой, которую необходимо решать при различных критических условиях эксплуатации существующих и при проектировании новых технических конструкций [2, 3]. Трудность понимания причинно-следственных зависимостей в сложных композитных системах приводит к неэффективной их организации, ошибкам в их проектировании, а в дальнейшем – большим затратам на устранение таких ошибок [1, 4, 5]. Поэтому сегодня моделирование становится практически единственным эффективным средством нахождения путей оптимального (либо приемлемого) решения проблем изучения закономерностей формирования и взаимосвязей свойств сложных систем.

Доказано, что моделирование особенно важно именно тогда, когда система состоит из многих параллельно функционирующих во времени и взаимодействующих подсистем [1]. Рассматривая полимерную, в том числе и эпоксидную, композиционную систему в целом можно выделить несколько взаимодействующих во времени подсистем. В частности, это:

- взаимодействие цепей, сегментов и групп макромолекул связующего при полимеризации;
- взаимодействие макромолекул связующего с металлической основой;
- взаимодействие сегментов и групп макромолекул с частицами наполнителя или волокнами, вследствие чего вокруг добавок формируются внешние поверхностные слои, которые по свойствам отличаются от свойств полимера в объеме [6];
- взаимодействие внешних поверхностных слоев с последующим формированием кластеров;
- разрыв цепей макромолекул с последующим формированием свободных радикалов и их взаимодействие в дальнейшем с возникновением химических и физических связей.

Поэтому, понимание закономерностей одновременно происходящих в сложной системе и влияющих друг на друга физико-химических процессов является трудной задачей. Имитационная, в том числе и аналитическая, модель позволяет косвенно установить в том или ином приближении закономерности и взаимосвязь одновременно происходящих в сложной системе процессов полимеризации эпоксидных композитов, предсказать их поведение в различных критических условиях. При этом на разных этапах моделирования неоднократно приходится изменять параметры или структуру модели с целью адекватного прогнозирования и последующего регулирования эксплуатационных свойств композитов и защитных покрытий на их основе [5]. Такие «гибкие» (или изменяющиеся поэтапно) модели позволяют оценить эффект планируемых изменений, а также выполнить сравнительный анализ качества возможных вариантов решений.

Анализ последних исследований и публикаций. Авторами [1, 7] показано, что некоторые динамические системы можно описать в замкнутой форме, в частности, в виде систем линейных дифференциальных и алгебраических уравнений, получив при этом решение аналитически. При аналитическом моделировании процессы функционирования исследуемой системы записываются в виде алгебраических, интегральных, дифференциальных уравнений и логических соотношений. В некоторых случаях анализ этих соотношений можно выполнить с помощью аналитических преобразований, используя программное обеспечение и возможности системы *MS Excel*. Однако при использовании аналитических методов для моделирования реальных систем возникают определенные проблемы: классические математические модели, допускающие аналитическое решение, в большинстве случаев к реальным задачам неприменимы. Чаще всего аналитические модели, построенные для реальных систем, являются нелинейными. При этом математические соотношения в таких моделях дополняются логическими операциями, которые строят, исходя из предшествующего эксперименту анализа априорной информации о свойствах объекта. Поэтому при построении математической модели,

адекватно описує всі властивості та характеристики вивченого об'єкта, слід враховувати складності, що виникають при проведенні аналізу та прогнозу в реалізації моделі [1].

Виходячи з викладеного вище, в цій роботі здійснено спробу побудувати аналітичну модель, яка описує залежність шуканої властивості композитного матеріалу, як складної системи, від концентрації одного з його інгредієнтів (наповнювача). Епоксидні композити формували на основі епоксидного олигомера ЕД-20 (100 мас.ч.), який отверждали отвердителем ПЭПА (10 мас.ч.). Поетапно в епоксидне зв'язуюче вводили дисперсний наповнювач (частини феррита) в кількості від 20 до 120 мас.ч. з кроком 20 мас.ч. Далі отверждали композити та досліджували їх властивості. Для отримання априорної інформації на початковому етапі досліджували фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидних композитів. Зокрема, в цій роботі досліджували такі властивості матеріалів:

- властивості структури: вміст гель-фракції (G);
- залишкові напруження ($\sigma_{ост}$);
- фізико-механічні властивості: межу міцності при вигині ($\sigma_{виг}$), модуль пружності (E), ударна в'язкість (a);
- теплофізичні властивості: теплостійкість (T).

Таким чином, була поставлена задача прогнозування на основі побудованої аналітичної моделі залежності шуканої властивості композита (в нашому випадку теплостійкості (T)) від концентрації введенного в епоксидне зв'язуюче наповнювача. Припускали, що властивості структури, а також показники фізико-механічних та теплофізичних характеристик досліджуваних матеріалів вихідно взаємопов'язані, оскільки визначаються взаємодією компонентів на різних рівнях або підсистемах складної системи в цілому в вигляді композитного матеріалу. На останньому етапі передбачалося оцінити адекватність побудованої моделі стосовно реальної залежності теплостійкості від концентрації наповнювача в композиті.

Ціль роботи – розробити аналітичну модель для прогнозування властивостей епоксидних композитів та перевірити її адекватність стосовно експериментальних результатів дослідження.

Обговорення результатів. В результаті серії експериментів отримана таблиця залежностей п'яти функцій аргумента x : $y_1 = f_1(x)$, $y_2 = f_2(x)$, $y_3 = f_3(x)$, $y_4 = f_4(x)$, $y_5 = f_5(x)$ (табл. 1). Потрібно побудувати аналітичну залежність значень останньої строки таблиці від п'яти попередніх:

$$f_6 = F(f_1(x), f_2(x), f_3(x), f_4(x), f_5(x)).$$

Оскільки на будь-якому реальному процесі впливають зовнішні фактори, всі табличні значення функцій $f_1 - f_6$ є випадковими величинами, тому апроксимуємо кожен з функцій поліномом 4-го порядку:

$$f(x) = a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0,$$

где x – узлы аппроксимации (в таблице значения аргумента от 0 до 120 с шагом 20), a_i – коэффициенты полинома.

Таблица 1 – Зависимость свойств композитов от концентрации наполнителя феррита

Свойства	Значение аргумента (x)						
	0	20	40	60	80	100	120
$f_1(x) = G, \%$	95,2	96,8	97,3	96,9	96,4	96,1	95,9
$f_2(x) = \sigma_{ост}, МПа$	7,2	5,9	4,9	5,2	5,5	5,1	4,2
$f_3(x) = \sigma_{изз}, МПа$	33,5	53,4	53,6	57,5	65,4	98,2	81,5
$f_4(x) = E, ГПа$	3,6	5,6	8,0	8,2	8,3	8,7	8,4
$f_5(x) = a, кДж/м^2$	6,3	8,3	10,0	11,0	11,0	10,2	9,9
$f_6 = T, К$	359	383	385	379	375	366	365

Коэффициенты для каждой из функций (1-5) определим с помощью модуля «Поиск решения» электронных таблиц Excel. Для этого для каждой из функций по каждому узлу положим $a_i = 1$ (диапазон L2:P7, «опорный план»). В каждой ячейке диапазона K13:Q17 составим полином 4-го порядка (см. строку функций, рис. 1).

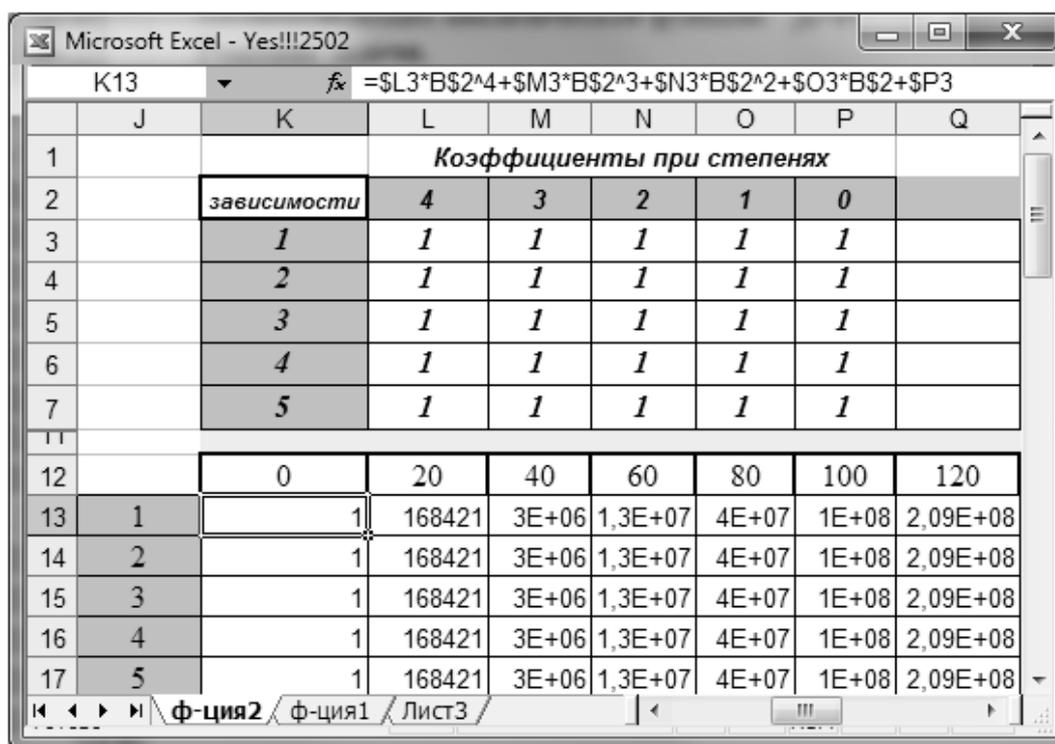


Рисунок 1 – Вычисление значений функций $f_1(x)$ - $f_5(x)$ с опорным планом $a_{ij}=1$

Теперь заполним модуль «Поиск решения» (рис. 2) с учетом максимального совпадения экспериментальных и расчетных значений функций $f_1(x)$ - $f_5(x)$ для всех узлов x_i . Результаты вычисления коэффициентов показаны на рис. 3.

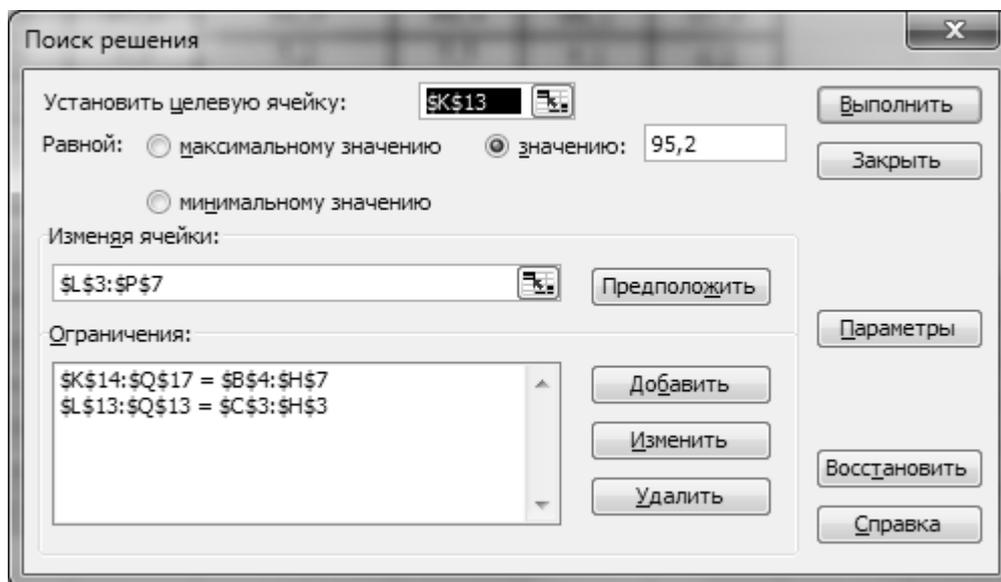


Рисунок 2 – Заполнение модуля «Поиск решения»

Кoeffициенты при степенях							
зависимости	4	3	2	1	0		
1	-1E-07	4E-05	-0,005	0,215	94,13		
2	4E-08	-2E-05	0,002	-0,1	7,2		
3	-7E-06	0,002	-0,119	3,506	19,25		
4	-3E-07	9E-05	-0,009	0,356	3,62		
5	2E-07	-4E-05	0,002	0,084	6,31		
	0	20	40	60	80	100	120
1	94,1	96,8	97,3	96,9	96,4	96,1	95,9
2	7,2	5,9	5,5	5,6	5,5	5,1	4,2
3	19,3	53,4	53,6	57,5	77,0	98,2	81,5
4	3,6	7,8	8,5	8,2	8,3	8,7	8,4
5	6,3	8,3	10,2	11,2	11,0	10,2	9,9

Рисунок 3 – Результаты вычисления коэффициентов

Таким образом, аналитические зависимости по каждой из функций имеют вид (использована экспоненциальная форма представления чисел):

$$f_1(x) = -1E-07 x^4 + 4E-05 x^3 - 0,005 x^2 + 0,215 x + 94,13;$$

$$f_2(x) = 4E-08 x^4 - 2E-05 x^3 + 0,002 x^2 - 0,1 x + 7,2;$$

$$f_3(x) = -7E-06 x^4 + 0,002 x^3 - 0,119 x^2 + 3,506 x + 19,25;$$

$$f_4(x) = -3E-07 x^4 + 9E-05 x^3 - 0,009 x^2 + 0,356 x + 3,62;$$

$$f_5(x) = 2E-07 x^4 - 4E-05 x^3 + 0,002 x^2 + 0,084 x + 6,31.$$

Соответствующие значения функций в узлах таблицы приведены в диапазоне K13:Q17 (рис. 3).

Теперь реализуем вторую часть решения задачи, а именно, представим коэффициенты полинома четвертой степени функции $f_6(x)$ как линейную комбинацию коэффициентов при соответствующих степенях функций $f_1(x) - f_5(x)$.

Итак, функция $f_6(x)$ также имеет вид полинома 4-й степени: $f_6(x) = a_4 x^4 + a_3 x^3 + a_2 x^2 + a_1 x + a_0$. Составим для каждого коэффициента линейную комбинацию коэффициентов при степенях:

$$a_4 = -1E-07 \cdot c_{41} + 4E-08 \cdot c_{42} - 7E-06 \cdot c_{43} - 3E-07 \cdot c_{44} + 2E-07 \cdot c_{45} \text{ (коэффициенты при } x^4 \text{)};$$

$$a_3 = 4E-05 \cdot c_{31} - 2E-05 \cdot c_{32} + 0,002 \cdot c_{33} + 9E-05 \cdot c_{34} - 4E-05 \cdot c_{35} \text{ (коэффициенты при } x^3 \text{)};$$

$$a_2 = -0,005 \cdot c_{21} + 0,002 \cdot c_{22} - 0,119 \cdot c_{23} - 0,009 \cdot c_{24} + 0,002 \cdot c_{25} \text{ (коэффициенты при } x^2 \text{)};$$

$$a_1 = 0,215 \cdot c_{11} - 0,1 \cdot c_{12} + 3,506 \cdot c_{13} + 0,356 \cdot c_{14} + 0,084 \cdot c_{15} \text{ (коэффициенты при } x^1 \text{)};$$

$$a_0 = 94,13 \cdot c_{01} + 7,2 \cdot c_{02} + 19,25 \cdot c_{03} + 3,62 \cdot c_{04} + 6,31 \cdot c_{05} \text{ (коэффициенты при } x^0 \text{)}.$$

Изменяемые значения коэффициентов c_{ij} в виде опорного плана внесены в диапазон R3:V7. Вычисление коэффициентов функции $f_6(x)$ приведены в строке функций (рис. 4).

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
1	Коэффициенты при степенях												
2	зависимости	4	3	2	1	0		Матрица коэффициентов c _{ij}					
3	1	-1E-07	4E-05	-0,005	0,215	94,13		1	1	1	1	1	
4	2	4E-08	-2E-05	0,002	-0,1	7,2		1	1	1	1	1	
5	3	-7E-06	0,002	-0,119	3,506	19,25		1	1	1	1	1	
6	4	-3E-07	9E-05	-0,009	0,356	3,62		1	1	1	1	1	
7	5	2E-07	-4E-05	0,002	0,084	6,31		1	1	1	1	1	
8	6	-7E-06	0,0017	-0,129	4,061	130,5							

Рисунок 4 – Вычисление коэффициентов функции $f_6(x)$ с опорным планом $c_{ij}=1$

Коефіцієнти лінійних комбінацій c_{ij} определим из условия 2 %-го разброса относительно экспериментальных значений (табл. 1) в модуле «Поиск решения» (рис. 5).

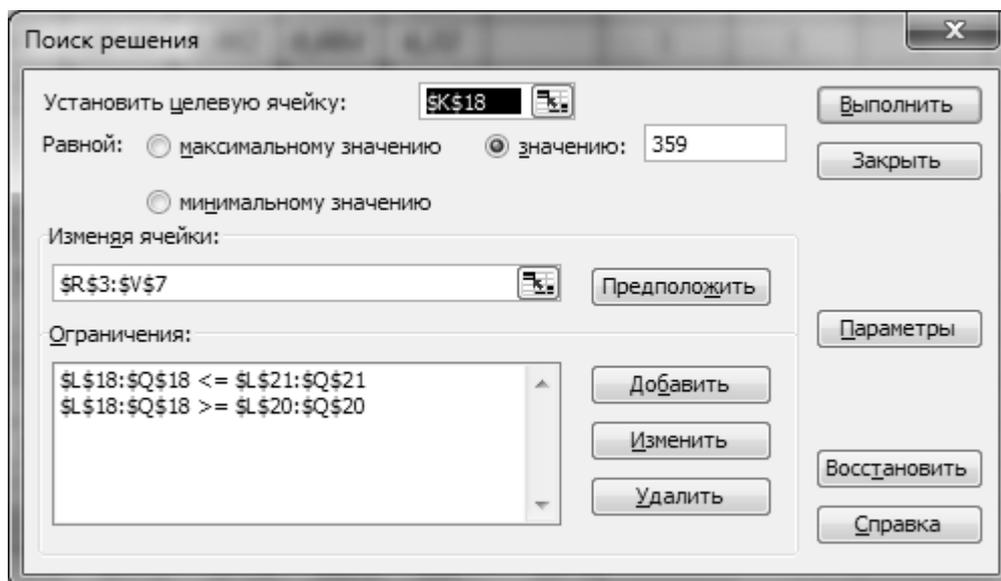


Рисунок 5 – Заполнение модуля «Поиск решения» (изменение условий)

Выполнение условий целевой функции и ограничений модуля «Поиск решения» приводит к следующим результатам (рис. 6).

Кoeffициенты при степенях							Матрица коэффициентов c_{ij}				
зависимости	4	3	2	1	0						
1	-1E-07	4E-05	-0,005	0,215	94,13	0,98823	1,00093	0,99324	0,96993	3,34603	
2	4E-08	-2E-05	0,002	-0,1	7,2	1,00345	0,99964	1,00286	1,01396	1,11601	
3	-7E-06	0,002	-0,119	3,506	19,25	0,12545	0,20178	0,34475	0,50951	1,31016	
4	-3E-07	9E-05	-0,009	0,356	3,62	0,9692	1,00207	0,98739	0,95015	1,05833	
5	2E-07	-4E-05	0,002	0,084	6,31	1,01591	0,99917	1,00217	0,98828	1,10167	
6	-1E-06	0,0004	-0,051	2,315	359						

	0	20	40	60	80	100	120
1	94,1	96,8	97,3	96,9	96,4	96,1	95,9
2	7,2	5,9	5,5	5,6	5,5	5,1	4,2
3	19,3	53,4	53,6	57,5	77,0	98,2	81,5
4	3,6	7,8	8,5	8,2	8,3	8,7	8,4
5	6,3	8,3	10,2	11,2	11,0	10,2	9,9
6	359,0	387,9	392,7	386,6	378,5	373,3	371,8
359	383	385	379	375,5	366	364,5	

Рисунок 6 – Результаты вычисления аналитических значений функции

Таким образом, $f_6(x) = -1E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,051x^2 + 2,315x + 359$. Графики аналитической и табличной зависимостей функции $y = f_6(x)$ представлены на рис. 7. Здесь ряд 1 – аналитическая, ряд 2 – табличная зависимости функции $y = f_6(x)$.

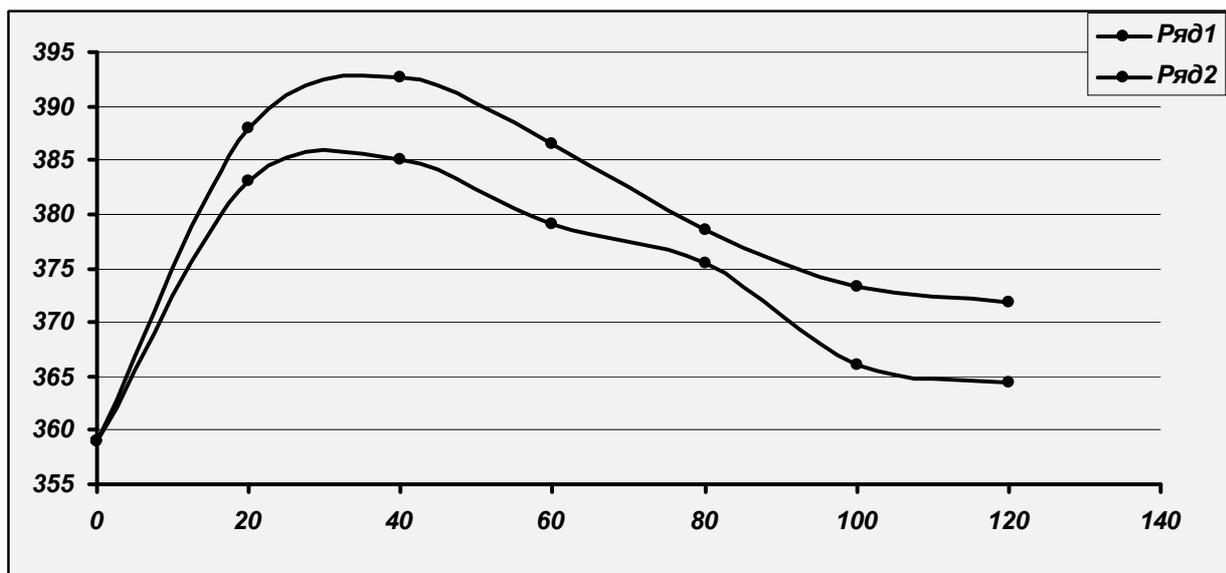


Рисунок 7 – Графики расчетной и табличной функции $y = f_6(x)$

Изменим краевые условия задачи, т.е. при прогнозировании теплостойкости как верхнее граничное условие возьмем $T = 385$. Подбор параметров линейной комбинации в условиях $359 \leq f_6(x) \leq 385$ приводит к следующим результатам (рис. 8).

Microsoft Excel - Yes!!!2502														
K18 fx = \$L8*\$B\$2^4+\$M8*\$B\$2^3+\$N8*\$B\$2^2+\$O8*\$B\$2+\$P8														
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
1			Кoeffициенты при степенях											
2		зависимости	4	3	2	1	0		Матрица коэффициентов c_{ij}					
3		1	-1E-07	4E-05	-0,005	0,215	94,13		0,9888215	1,00087	0,99406	0,96553	3,34603	
4		2	4E-08	-2E-05	0,002	-0,1	7,2		1,003274	0,99966	1,00251	1,016	1,11601	
5		3	-7E-06	0,002	-0,119	3,506	19,25		0,157332	0,23519	0,36171	0,43767	1,31016	
6		4	-3E-07	9E-05	-0,009	0,356	3,62		0,9707517	1,00195	0,98893	0,94285	1,05833	
7		5	2E-07	-4E-05	0,002	0,084	6,31		1,0151074	0,99922	1,00191	0,98656	1,10167	
8		6	-1E-06	0,0005	-0,053	2,059	359							
12			0	20	40	60	80	100	120					
13	I		94,1	96,8	97,3	96,9	96,4	96,1	95,9					
14	2		7,2	5,9	5,5	5,6	5,5	5,1	4,2					
15	3		19,3	53,4	53,6	57,5	77,0	98,2	81,5					
16	4		3,6	7,8	8,5	8,2	8,3	8,7	8,4					
17	5		6,3	8,3	10,2	11,2	11,0	10,2	9,9					
18	6		359,0	382,3	382,1	372,6	363,4	359,0	359,0	расчетное				
19			359	383	385	379	375,5	366	364,5	табличное				

Рисунок 8 – Результаты вычисления аналитических значений функции в измененных условиях

Таким образом, $f_6(x) = -1E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,053x^2 + 2,059x + 359$. Графики аналитической (ряд 1) и табличной (ряд 2) функций представлены на рис. 9.

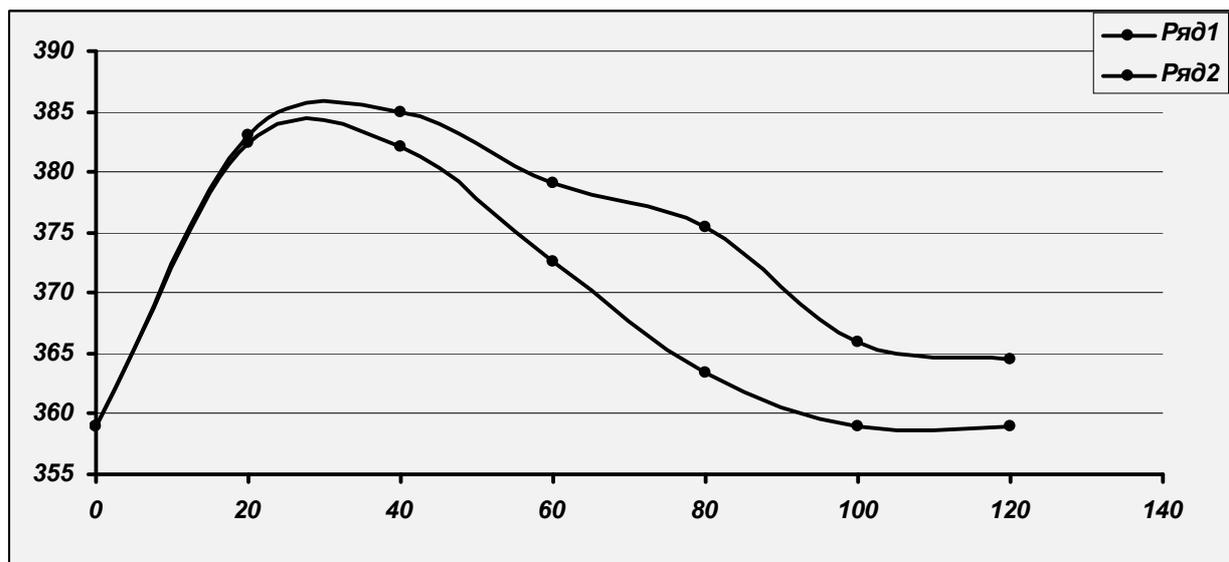


Рисунок 9. Графіки расчетной и табличной функции $y = f_6(x)$ при условии $359 \leq f_6(x) \leq 385$

Аналізуючи графіки функцій, представлених на рис. 7 і рис. 9, можна констатувати, що вони майже не відрізняються, в крайньому випадку положення і форма теоретичної кривої залежності теплостійкості від концентрації наповнювача несуттєво відрізняється від експериментальної. При цьому слід відзначити важливість апріорної інформації при початковому виборі діапазону зміни показувачів властивості (в нашому випадку теплостійкості) композитного матеріалу.

Висновки. В роботі з використанням методів математичного програмування розроблена математична модель для прогнозування властивостей полімерних композитних систем. Додатково встановлені умови, які визначають мінімум апріорної інформації, необхідної для самоорганізації моделі. Слід звернути увагу на необхідність апріорного вибору множини входних змінних, опорних функцій і закономірностей поступового удосконалення моделі на кожному етапі її реалізації. Важливим також є вибір критеріїв селекції відносно поставленої задачі моделювання.

В подальшому авторами планується розробити математичну модель, яка дозволить прогнозувати властивості матеріалів з певною ймовірністю.

СПИСОК ІСПОЛЬЗОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Карпов Ю. Г. Имитационное моделирование систем. Введение в моделирование с AnyLogic 5 / Ю. Г. Карпов. – СПб. : БХВ-Петербург, 2009. – 400 с.
2. Букетов А. В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра. – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.

3. Стухляк П. Д. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов, О. І. Редько. – Тернопіль : Крок, 2011. – 165 с.

4. Томашевський В. М. Моделювання систем / В. М. Томашевський. – К. : Вид-во «ВНУ», 2005. – 352 с.

5. Букетов А. В. Ідентифікація і моделювання технологічних об'єктів та систем / А. В. Букетов. – Тернопіль : СМП «Тайп», 2009. – 260 с.

6. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов. – Тернопіль : Збруч, 2009. – 237 с.

7. Лоу А. М. Имитационное моделирование. / А. М. Лоу, В. Д. Кельтон. – СПб. : Питер ; Киев: ВНУ, 2004. – 847 с.

Кравцова Л.В., Букетов А.В., Пірог А.П. РОЗРОБКА АНАЛІТИЧНОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Розроблена математична модель для прогнозування властивостей гетерогенних полімерних композитів. На початковому етапі проведено експеримент по з метою дослідження основних властивостей полімерних композитів. На наступному етапі знайдено аналітичну залежність шуканої властивості композиту від відомих характеристик і побудована математична модель, яка ілюструє зміну властивостей матеріалу від вмісту наповнювача.

Ключові слова: модель, композит, властивості

Kravtsova L.V., Buketov A.V., Pirog A.P. DEVELOPMENT OF ANALYTICAL MODEL FOR PREDICTING POLYMER COMPOSITES' PROPERTIES.

A mathematical model for predicting heterogeneous polymer composites' properties has been developed. On the initial stage an experiment in order to research basic properties of polymer composites has been conducted. Analytical dependence of the sought composite's property from the known characteristics has been found at the next stage, as well as the mathematical model, which shows the change of material properties depending on concentration of filling material.

Keywords: model, composite, properties.