

УДК 678.5/8:614.841

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ОДНОФАКТОРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

С. Н. БОБРЫШЕВА

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Л. И. БУЯКЕВИЧ, Д. Л. ПОДОБЕД

*Гомельский филиал Университета гражданской защиты
МЧС Беларуси*

Ключевые слова: антипирен, полимерный материал, горючесть, пожарная опасность, комплексный показатель, однофакторная математическая модель.

Введение

Применение антипиренов в том или ином полимерном материале требует глубоких знаний в различных областях науки и техники. Немаловажным аспектом исследования является определение степени эффективности антипирена в том или ином полимере. Не всегда на помощь в определении их эффективности приходят сугубо экспериментальные методы исследования вклада различных свойств (как самого полимера, так и добавок антипирена), представляющих собой набор факторов. Все факторы, влияющие на исследуемые параметры объектов, предусмотреть, как правило, не удастся. Так, в сложных системах, зависящих от множества факторов, некоторые воздействия не могут контролироваться и не подлежат управлению. Воздействие этих факторов рассматривается как белый шум, наложенный на истинные результаты эксперимента. Чтобы отделить факторы, интересующие экспериментатора, от шумового фона, применяются специальные методы, называемые рандомизацией эксперимента.

Проведение активного эксперимента зачастую требует больших материальных затрат. Поэтому важной задачей является получение необходимых сведений при минимальном числе опытов. Решением этой проблемы занимается теория планирования эксперимента, представляющая собой раздел математической статистики [1]. В свою очередь, активный эксперимент в сочетании с методами планирования позволяет получить требуемые результаты, затратив минимальные средства и время на проведение исследования.

Для оценки пожароопасности того или иного горючего вещества или материала существует стандартная методика определения кислородного индекса, которая требует значительных финансовых вложений, калибровочных мероприятий, ограниченная по применимости для пластмасс по плотности. Вместе с тем кислородный индекс не информативен для определения конкретных параметров, влияющих непосредственно на сам процесс горения [2]. Математическая оценка данного метода не всегда попадает в доверительный интервал.

Целью настоящей работы является определение количественных соотношений компонентов, влияющих на качественные показатели пожарной опасности полимеров методом дисперсионного анализа однофакторной математической модели.

Основная часть

Методики и материалы. Методика получения полимерных образцов. Выбор полимеров и антипирена обусловлен неорганической природой, низкой токсичностью с классом алюмосиликатов. С целью получения композиционных материалов в полимерную матрицу на стадии загрузки полимера в компьютеризированный экструзиограф (рис. 1) вводились различные навески антипирена разработанного состава. Была получена полимерная лента (рис. 2) [3].



Рис. 1. Компьютеризированный экструзиограф «Rheocord 90» фирмы «НААКЕ»



Рис. 2. Опытные образцы полимерной ленты с различным содержанием антипирена

Методика определения параметров горючести (воспламеняемости). Установление группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов осуществляли по методу их экспериментального определения согласно [4].

Для проведения данного эксперимента использовался прибор ОТМ (рис. 3).

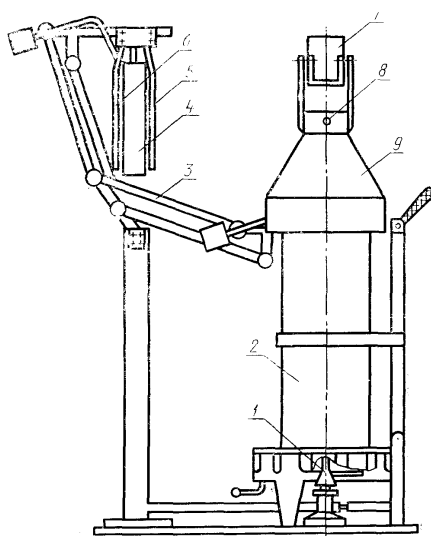


Рис. 3. Прибор ОТМ: 1 – горелка; 2 – реакционная камера; 3 – механизм ввода образца; 4 – образец; 5, 6 – держатели образца; 7 – зеркало; 8 – термоэлектрический преобразователь; 9 – зонг

Для испытания были подготовлены три образца каждого материала длиной (60 ± 1) мм, высотой (150 ± 3) мм и толщиной не более 30 мм. Испытательные образцы способны при нагревании плавиться, ввиду чего их помещали в мешочки прямоугольной формы длиной (65 ± 1) мм, шириной (10 ± 1) мм, высотой (160 ± 1) мм. Мешочки были выполнены из стеклоткани толщиной 0,10–0,15 мм, швы сшиты металлическими скрепками.

Каждое испытание повторяли три раза для идентичных образцов. После каждого испытания производили необходимую очистку от сажи рабочего спая термоэлектрического преобразователя. Начальная температура испытания в каждом случае была 200 °С.

Потери массы образца Δm в процентах вычисляли по формуле

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} 100 \%,$$

где m_n – масса образца до испытания, кг; m_k – масса образца после испытания, кг.

Необходимо отметить, что показатели времени достижения максимальной температуры горения, значение потери массы и максимальная температура газообразных продуктов горения меняются по своим законам, определяют группу горючести и воспламеняемости, не давая однозначного понятия пожароопасности материала, что очень неудобно при разработке состава материала с антипиренами [5]. Комплексный показатель горючести позволяет проводить сравнение составов по пожароопасности, оптимизировать содержание антипирена и управлять пожароопасными и другими свойствами [6].

Математическое описание. Контролируемыми параметрами при проведении экспериментальных огневых испытаний исследуемых композиционных образцов выступают [7]:

- максимальная температура газообразных продуктов горения α , °С;
- время достижения максимальной температуры горения t , с;
- значение потери массы образца Δm , %.

Все зафиксированные значения контролируемых параметров исследуемых композиционных образцов при проведении экспериментальных огневых испытаний [8] были сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения контролируемых параметров при проведении экспериментальных огневых испытаний исследуемых композиционных образцов

Состав	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С			Время достижения максимальной температуры, с			Масса образца до испытаний, кг			Потеря массы образца, %		
	α_1	α_2	α_3	t_1	t_2	t_3	m_{n1}	m_{n2}	m_{n3}	Δm_1	Δm_2	Δm_3
Образец исходного полиэтилена низкого давления	606	619	615	276	278	282	0,0503	0,051	0,0478	18,49	19,61	18,41
Образец полиэтилена низкого давления с 1 % добавки антипирена	429	420	425	297	295	295	0,0473	0,0501	0,0514	14,59	13,97	10,76

Окончание табл. 1

Состав	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С			Время достижения максимальной температуры, с			Масса образца до испытаний, кг			Потеря массы образца, %		
	α_1	α_2	α_3	t_1	t_2	t_3	$m_{н1}$	$m_{н2}$	$m_{н3}$	Δm_1	Δm_2	Δm_3
Образец полиэтилена низкого давления с 2 % добавки антипирена	315	321	314	297	299	296	0,044	0,05	0,037	7,50	12,40	8,11
Образец полиэтилена низкого давления с 5 % добавки антипирена	344	340	346	297	290	301	0,0415	0,0503	0,0426	18,80	10,93	11,97

Все вышеуказанные контролируемые параметры нами сведены в комплексный показатель горючести y_i , определяемый как следующее их соотношение по формуле

$$y_i = \frac{\alpha_i \Delta m}{t_i m_n \cdot 100},$$

где α_i – максимальная температура газообразных продуктов горения i -го образца, °С; Δm_i – значение потери массы i -го образца, %; t_i – время достижения максимальной температуры горения i -го образца, с; m_n – масса образца до испытания, кг; i – номер наблюдения.

Комплексный показатель горючести – это физическая величина, равная скорости достижения максимальной температуры единицей массы вещества.

Анализ всех компонентов данного уравнения показывает, что y_i должен стремиться к минимуму: значения α_i и Δm_i должны стремиться к минимуму, а t_i – к максимуму. Таким образом, значения комплексного показателя горючести испытанных композиционных образцов отображены в табл. 2.

Таблица 2

Значения комплексного показателя горючести испытанных композиционных образцов

Состав	y_1	y_2	y_3	Среднее значение результатов
Образец исходного полиэтилена низкого давления	8,0707	8,5606	8,3995	8,3436
Образец полиэтилена низкого давления с 1 % добавки антипирена	4,4548	3,9705	3,0155	3,8136
Образец полиэтилена низкого давления с 2 % добавки антипирена	1,8079	2,6625	2,3246	2,2650
Образец полиэтилена низкого давления с 5 % добавки антипирена	5,2457	2,5486	3,2304	3,6749

Необходимо выяснить влияние содержания антипирена в полимерном материале на комплексный показатель горючести [9]. Для решения данной задачи используем дисперсионный анализ, который позволяет определить наличие или отсутствие существенного влияния какого-либо качественного или количественного фактора на изменения исследуемого результативного признака. Условия применимости метода дисперсионного анализа: нормальность распределения данных для каждого уровня фактора; однородность дисперсий для различных уровней фактора; во всех группах значения зависимой переменной должны быть независимы.

Результаты однофакторного дисперсионного анализа приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты вычисления дисперсии по группам

Состав	Счет	Сумма	Среднее значение результатов	Дисперсия
Образец исходного полиэтилена низкого давления	3	25,0308	8,3436	0,0624
Образец полиэтилена низкого давления с 1 % добавки антипирена	3	11,4409	3,8136	0,5363
Образец полиэтилена низкого давления с 2 % добавки антипирена	3	6,7950	2,2650	0,1853
Образец полиэтилена низкого давления с 5 % добавки антипирена	3	11,0247	3,6749	1,9667

Таблица 4

Результаты однофакторного дисперсионного анализа

Источник вариации	Сумма квадратов SS	Степени свободы df	Дисперсия MS	Расчетное значение F-критерия	P-значение	F _{кр}
Между группами	62,75419	3	20,91806	30,41959	0,00010	4,06618
Внутри групп	5,50121	8	0,68765			
<i>Итого</i>	68,25540	11				

Так как наблюдаемое нами значение F -критерия Фишера статистики $F = 30,4196 > F_{кр} = 4,0662$, то на 5%-м уровне значимости процентное содержание добавки антипирена в полимерном материале оказывает существенное влияние на комплексный показатель горючести. Так как определенное $P = 0,0001 < \alpha = 0,05$, то исследуемый фактор статистически значим.

Для исследования влияния различных составов на комплексный показатель горючести будем сравнивать средние значения комплексного показателя горючести образца исходного полиэтилена низкого давления и образца полиэтилена низкого давления с различным процентным соотношением добавки антипирена [10]. Для сравнения средних значений используем t -статистику. Расчетное значение t -статистики определяется по формулам:

$$t = \frac{\bar{Y}_i - \bar{Y}_j}{s} \sqrt{\frac{n_i n_j}{n_i + n_j}};$$

$$s = \sqrt{\frac{s_i^2 + s_j^2}{2}},$$

где \bar{Y}_i, \bar{Y}_j – средние значения комплексного показателя горючести сравниваемых образцов; s_i^2, s_j^2 – дисперсии комплексного показателя горючести сравниваемых образцов; n_i, n_j – объемы сравниваемых выборок.

В табл. 5 приведены расчетные значения t -статистики при сравнении средних значений комплексного показателя горючести образца исходного полиэтилена низкого давления и образца полиэтилена низкого давления с различным процентным соотношением добавки антипирена.

Таблица 5

Значения t -статистики

Сравниваемые составы	t -статистика
Образец полиэтилена низкого давления с 1 % добавки антипирена	10,1404
Образец полиэтилена низкого давления с 2 % добавки антипирена	21,1544
Образец полиэтилена низкого давления с 5 % добавки антипирена	5,6768

Критическое значение t -статистики $t_{кр} = 2,7764$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы

$$n = n_i + n_j - 2 = 3 + 3 - 2 = 4.$$

Так как расчетные значения t -статистики $t > t_{кр}$, то добавление антипирена к полиэтилену низкого давления (ПЭНД) влияет на комплексный показатель горючести образца на 5%-м уровне значимости [11].

Таким образом, мы подтвердили предположение о влиянии добавки антипирена в исследуемом образце на комплексный показатель горючести. На рис. 4 представлен график зависимости комплексного показателя горючести от процентного содержания добавки антипирена в полимерном материале и линия аппроксимации полиномом четвертой степени.

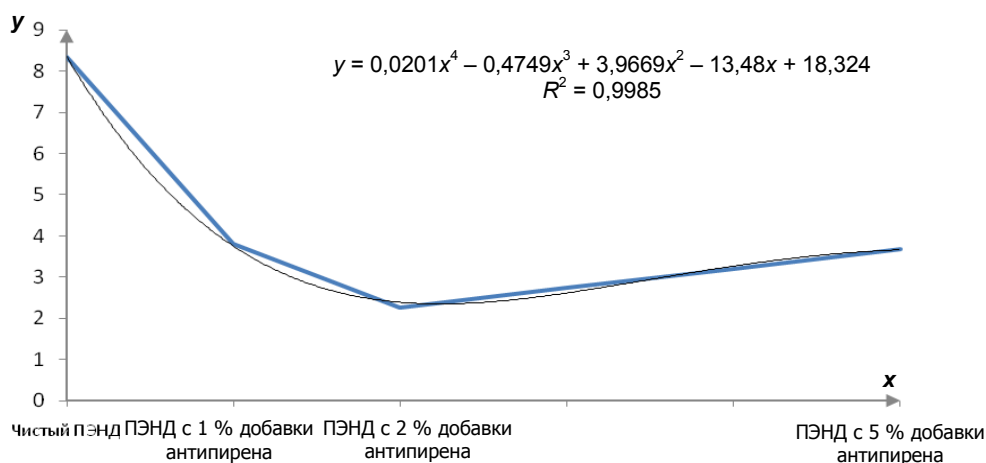


Рис. 4. Зависимость комплексного показателя горючести от процентного содержания добавки антипирена в полимерном материале и линия аппроксимации

Заключение

Использованный комплексный показатель горючести включает параметры, которые по-разному меняют свои значения, отражая пожароопасность материала в целом.

Математический метод позволит сократить объем экспериментов по оптимизации содержания антипирена в полимерном материале по критерию горючести. Авторами впервые использован комплексный показатель в исследованиях такого рода, позволяющих учитывать максимальную температуру газообразных продуктов горения, время достижения максимальной температуры горения и значение потери массы.

Разработанная нами математическая модель применима для определения вклада в комплексный показатель горючести контролируемых параметров, которые оказывают влияние на общую картину процесса горения полимерных материалов.

Литература

1. Щеглов, П. П. Пожароопасность полимерных материалов / П. П. Щеглов, В. Л. Иванников. – М. : Стройиздат, 1992. – 110 с.
2. Валетдинов, Р. И. Перспективные антипирены на основе фосфористого водорода / Р. И. Валетдинов // Горючесть полимерных материалов : межвуз. сб. науч. тр. – Волгоград, 1987. – С. 43–56.
3. Полимерные материалы в строительстве. – 2016. – Режим доступа: <http://perekos.net/sections/view/59>. – Дата доступа: 01.04.2016.
4. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения : ГОСТ 12.1.044–89 (2001) ССБТ. – Введ. 01.01.91. – М., 1991. – 100 с.
5. Шаповалов, В. М. Технология полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и изделий / В. М. Шаповалов. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 454 с.
6. Состояние и перспективы развития работ по антипиренам / В. М. Карлик [и др.] // Тезисы докладов V Всесоюзного совещания, Саки, 1981. – Черкассы, 1981. – С. 42.
7. Дисперсные системы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С. Н. Бобрышева [и др.] // Чрезвычайн. ситуации: образование и наука. – 2011. – № 1 (6). – С. 59–68.
8. Бобрышева, С. Н. Новое направление в области антипиренов для полимеров / С. Н. Бобрышева, В. В. Загор, Д. Л. Подобед // Пожарная безопасность – 2011: X Междунар. науч.-практ. конф. – Харьков, 2011. – С. 227–228.
9. Бобрышева, С. Н. Новые материалы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С. Н. Бобрышева, Л. О. Кашлач, Д. Л. Подобед // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития : II Респ. науч.-техн. конф. с междунар. участием. – Гродно, 2012. – С. 12–14.
10. Бобрышева, С. Н. Снижение горючести полимерных материалов / С. Н. Бобрышева, Д. Л. Подобед, Л. О. Кашлач // Чрезвычайн. ситуации: образование и наука. – 2013. – № 2 (8). – С. 51–57.
11. Статистика для менеджеров с использованием Microsoft Excel / Дэвид М. Левин [и др.]. – 4-е изд. – М. : Вильямс, 2004. – 1312 с. : ил.

Получено 25.03.2019 г.