

Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

Геннадій Сіренко
Марія Складанюк

ТЕРМОТРИВКІ ПОЛІМЕРИ

Підручник

Івано-Франківськ
Видавець Супрун В.П.
2021

УДК 35.719; 546.16; 678.675; 547.639; 661.718.5; 678.84.074; 621.002.3(075.8); 620.1; 621.762:621.463;
621.7.669.017(075.8)

ББК 36.513

С 40

*Рекомендовано до друку Вченою радою Факультету природничих наук
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
(протокол №1 від 23.09.2021р.)*

Автори:

Сіренко Геннадій Олександрович, заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Складанюк Марія Богданівна, кандидат фізико-математичних наук, (м. Івано-Франківськ).

Рецензенти:

Миронюк І.Ф., доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ);

Курта С.А., доктор технічних наук, (м. Івано-Франківськ).

Сіренко Г. О., Складанюк М. Б.

С 40 Термотривкі полімери : Підручник / Г.О. Сіренко., М. Б. Складанюк ; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2021. – 401 с.

ISBN 978-617-7468-88-1

Монографічний підручник містить теоретичну частину та експериментальну частину результатів власних авторських досліджень. Дана порівняльна таблиця властивостей не термотривких та термотривких полімерів. Означені характерні представники термотривких полімерів. Приведені властивості вуглецевих волокнистих та порошкових матеріалів як наповнювачів термотривких полімерів.

Монографічний підручник (спеціальний курс лекцій) адресується студентам – магістрантам спеціальностей «Хімія», «Хемічна технологія», «Матеріалознавство», тощо та науковцям, які зайняті розробкою нових композиційних полімерних матеріалів спеціального призначення, у тому числі і антифрикційного призначення, професорсько-викладацькому складу ВНЗ.

УДК 35.719; 546.16; 678.675; 547.639; 661.718.5; 678.84.074; 621.002.3(075.8); 620.1; 621.762:621.463; 621.7.669.017(075.8)

ББК 36.513

Всі права застережені

All rights reserved

© Сіренко Г. О.

© Складанюк М. Б., 2021

ISBN 978-617-7468-88-1

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	9
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	10
1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ.....	10
1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази.....	19
1.3. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену.....	21
1.4. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду.....	23
1.5. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного полііміду.....	23
1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції.....	23
1.7. Хімічна, термічна та механічна активація вуглецевих волокон дисперсної фази полімерних композитів.....	24
1.7.1. Хімічна та термічна активація вуглецевих волокон.....	24
1.7.2. Механічно-хімічна активація вуглецевих волокон.....	26
1.8. Методи досліджень.....	27
1.8.1. Дослідження фізико-механічних властивостей.....	27
1.8.2. Трибологічні випробування зразків полімерних композитів.....	28
1.8.3. Електронні мікроскопічні дослідження.....	32
1.8.4. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики.....	33
1.8.5. Теплофізичні випробування.....	33
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ	37
2.1. Теплоємність. Означення.....	37
2.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі	

тепла.....	37
2.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності.....	37
2.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями.....	42
2.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей.....	48
2.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра.....	50
2.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.....	51
2.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей.....	51
2.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу.....	51
2.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу.....	62
2.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу...	65
2.4. Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу.....	67
2.5. Диференціальні рівняння теплоємності.....	72
2.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.....	78
2.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.....	81
2.8. Температурне поле.....	85
2.9. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності.....	90
2.10. Теоретичні основи та фізичні моделі теплопровідності твердих складних колоїдних систем.....	95
2.10.1. Зв'язок між структурою та антифрикційними і теплофізичними властивостями.....	95
2.10.2. Вплив молекулярної будови і структури кристалічних полімерів на їх теплопровідність.....	98

2.10.3. Теплопровідність колоїдних систем у вигляді композиційних матеріалів на основі кристалічних полімерів.....	100
2.10.4. Механізми теплопередачі у складних колоїдних системах.....	102
2.10.5. Фізичні моделі для прогнозування теплопровідності складних колоїдних систем.....	103
2.11. Теплоємність і теплопровідність полімерів.....	111
2.12. Теплофізичні властивості складних колоїдних систем.....	119
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ РОЗПОДІЛУ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН ТА РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ГРАФІТІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ.....	123
3.1. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон.....	123
3.1.1. Розподіл вихідних волокон під час подрібнення.....	126
3.1.2. Розподіл вуглецевих волокон при змішуванні твердої колоїдної системи на основі полімерів	127
3.1.3. Залежність показників фізико-механічних властивостей зразків складної колоїдної системи на основі політетрафлуоретилену та вуглецевих волокон від параметрів об'ємного розподілу вуглецевих волокон.....	130
3.2. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду.....	142
3.2.1. Розподіл за розмірами частинок графітів	142
3.2.2. Залежність фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів.....	145
3.2.3. Залежність трибологічних властивостей полімерних	

комполітів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів	151
3.2.4. Кореляційний та регресійний аналізи.....	155
Висновки до розділу 3.....	160
РОЗДІЛ 4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ	
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА	
ОСНОВІ ТЕРМОТРИВКИХ ПОЛІМЕРІВ ВІД ВИДУ,	
ФОРМИ, ДИСПЕРСНОСТІ ТА ВМІСТУ ДИСПЕРСНОЇ	
ФАЗИ.....	162
4.1. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду та політетрафлуоретилену.....	162
4.2. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду та графітової дисперсної фази.....	172
Висновки до розділу 4.....	185
РОЗДІЛ 5. ЗВ'ЯЗОК ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ТА	
АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОЇ	
КОЛОЇДНОЇ СИСТЕМИ З ВМІСТОМ	
БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....	186
5.1. Вплив складу полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності.....	186
5.1.1. Планування експерименту.....	192
5.1.2. Одержання поліномінальних математичних моделей	
5.1.3. Аналіз математичних моделей за двовимірними перерізами та інтерпретація результатів.....	197
5.2. Залежність теплофізичних властивостей від температури для твердої колоїдної системи з багатокомпонентною дисперсною фазою на основі ароматичного поліаміду.....	220
5.2.1. Планування експерименту.....	220

5.2.2. Кореляційний аналіз.....	221
5.2.3. Регресійний аналіз.....	222
Висновки до розділу 5.....	230
РОЗДІЛ 6. ФТОРВМІСНІ ПОЛІМЕРИ.....	232
6.1. Фтор і хлор вуглеводні.....	232
6.2. Фторовані складні ефіри.....	234
6.3. Фторовані прості ефіри.....	248
6.4. Перфторполіефіри, як основа для мастильних матеріалів.....	252
Висновки до розділу 6.....	264
Список використаних джерел до розділу 6.....	265
РОЗДІЛ 7. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ДЕФОРМОВАНИХ ЗРАЗКІВ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФЛУОРЕТИЛЕНУ.....	269
7.1. Об'єкт, мета та методологія дослідження деформації.....	269
7.2. Вплив деформації на теплопровідність твердих колоїдних систем.....	271
Висновки до розділу 7.....	276
РОЗДІЛ 8. АНТИФРИКЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ СУМІШЕЙ В УМОВАХ НАДГРАНИЧНИХ ТА ГРАНИЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ ПІД ЧАС ТЕРТЯ З ОБМЕЖЕНИМ МАЩЕННЯМ	277
8.1. Об'єкти дослідження.....	277
8.2. Результати та обговорення.....	280
8.2.1. Вплив природи та типу вуглецевого волокна на показники фізико-механічних властивостей та теплостійкість полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду.....	280
8.2.2. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення.....	281

8.2.3. Залежність механічних і теплофізичних властивостей карбопластиків від об'ємної частки вуглецевих наповнювачів.....	288
8.2.4. Суміші термотривких полімерів.....	290
8.2.5. Вплив графітованих дисперсних фаз.....	292
Висновки до розділу 8.....	294
РОЗДІЛ 9. ХЕМОТРИБОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ПІД ЧАС ТЕРТЯ ПО ТИТАНОВИХ СТОПАХ ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ.....	297
9.1. Антифрикційні властивості титану та його стопі.....	298
9.1.1. Титан та його стопи: марки, структура і властивості	298
9.1.2. Фізико-механічні властивості політетрафторетилену.....	316
9.1.3. Вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів на основі ПТФЕ.....	321
9.2. Об'єкти досліджень.....	325
9.3. Методи дослідження.....	327
9.4. Розрахункові формули.....	329
9.5. Вплив рідин на тертя полімерних композитів по незміцнених титанових стопах.....	330
9.6. Властивості полімерних композитів під час тертя по оксидованому титановому стопу.....	335
9.7. Властивості полімерних композитів під час тертя по зміцненому титано-цирконієвому стопу.....	336
9.8. Вплив лазерного зміщення суміжної поверхні титану тертя полімерних композитів.....	345
Висновки до розділу 9.....	346
Список використаних джерел інформації для розділу 9.....	347
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	359

ПЕРЕДМОВА

Термотривкі (вони ж теплостійкі та термостійкі) полімери, незважаючи на підвищену вартість, переважають не термотривкі (відповідно низько теплостійкі та термостійкі) полімери за фізико-механічними, фізико-хімічних та механо-фізико-хімічними властивостями.

Композиційні матеріали на основі термостійких полімерів (як матриць), наповнених порошками та волокнами карбоновими матеріалами (як дисперсною фазою), надають таким твердим тілам унікальні властивості.

Особливо ця перевага проявляється при застосуванні таких композицій в якості антифрикційних, високо зносостійких матеріалів, наприклад як ущільнювальні елементи в компресорах високого та надвисокого тиску під час тертя та зношування при роботі компресорів без мащення та під час обмеженого мащення, а також у якості вольниць різного контакту.

Тому вивчення властивостей таких матеріалів необхідно завдання для вчених та технолого-інженерних працівників є актуальним на сьогодні та майбутнє.

Тому монографічний підручник адресується в першу чергу студентам університету та політехнічних інститутів.

Експериментальна частина виконана в лабораторії «Спеціального матеріалознавства» в Хмельницькому національному університеті під науковим керівником професора, доктора технічних наук Сіренка Г.О.

РОЗДІЛ 1

Матеріали, методи та методики досліджень

1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ

1. Відомо [4, 7, 13, 24, 26, 28, 50, 77, 80, 96, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245], що низькотерmostійкі, низькотеплостійкі, низькотермотривкі полімери [поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол, поліметилметакрилат, аліфатичні поліаміди, наприклад, полі-ε-капроамід (капрон), полі-ε-капроамід-В (капролон-В), полігексаметилен-діамідсебацінат (поліамід П-610) тощо, поліформальдегід, полівініловий спирт, полівінілацетат, поліакрилонітрил, простий поліестер (пентапласт), амінопласти тощо], як матеріали для металополімерних пар тертя, мають відносно низькі фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 1.1), що обмежує їх використання в умовах високих навантажень, швидкостей ковзання та температур під час тертя без мащення чи при обмеженому мащенні.

Дійсно, за [155] у компресорах без мащення під час стиску газів до 22-40 МПа питомі навантаження на ущільнювальні елементи досягають 7-10 МПа, а в етиленових компресорах газ стискається від 25 до 120 МПа у першому східці та від 120 до 250-350 МПа в другому східці і, таким чином, ущільнювальні елементи із спижив (бронз) під час ковзання по спеченому карбідвольфрамовому стопу (сплаву) або твердій криці (сталі) зазнають впливу граничних питомих навантажень під час мащення від гідродинамічного до граничного режиму і навіть до заїдання [159], що вимагає від ущільнювальних елементів високих фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Тому, використання, як ущільнювальних елементів, низькотерmostійких та низькотеплостійких полімерів замість чавунів, спижив (бронз), мосяжів (латуней) та інших м'яких металів та стопів, є проблематичним.

Таблиця 1.1

Узагальнені показники фізико-механічних та теплофізичних властивостей низько- та високотермостійких полімерів за температури 293-298 К [7, 13, 28, 50, 54, 81, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245, 281, 288]

№ п/п	Показник властивостей	Позначення	Розмірність	Полімер	
				низькотермостійкий, низькотеплостійкий	високотермостійкий, високотеплостійкий
1	Густина	ρ	кг/м ³	900-1450	1060-2000
2	Межа текучості за деформації 15-30%	σ_T	МПа	8-35	-
3	Межа міцності під час розтягу	σ_p	МПа	10-106	13,7-373
4	Міцність під час згину	$\sigma_{зг}$	МПа	12-173	10,8-294
5	Міцність під час стиску за деформації 2-10%	σ_c	МПа	12-128	70-294
6	Міцність під час зрізу	$\sigma_{зр}$	МПа	16-59	15,2-125
7	Відносне подовження під час розриву	ϵ_p	%	2-900	1-500
8	Питома ударна в'язкість	A	кДж/м ²	8-157*	5-245
9	Модуль пружності під час: <ul style="list-style-type: none"> • розтягу • згину • стиску 	E_p $E_{зг}$ E_c	ГПа ГПа ГПа	0,78-4,12 0,15-3,43 -	0,89-12,0 0,46-4,81 2,07-5,60
10	Твердість за Бринеллем	НВ	МПа	13,8-293	147-295
11	Температура крижкості	T_{te}	К	138-268	118-213
12	Температура склування	T_g	К	193-419	161-793
13	Теплостійкість за Віка (під дією навантаження $p=0,49$ МПа)	T_v	К	343-503	406-679
14	Температура м'якшення	T_s	К	333-490	323-1073
15	Температура топлення	T_m	К	378-498	383-1300
16	Термостійкість: <ul style="list-style-type: none"> • за температурою початку хімічного розкладу • за температурою 50% хімічного розкладу 	T_{xp}^0 T_{xp}^{50}	К К	413-653 443-679	453-1073 688-1243
17	Теплопровідність	λ	Вт/(м·К)	0,09-0,33	0,15-0,37
18	Теплоємність	C_p	кДж/(кг·К)	0,84-2,85	0,8-1,42
19	Коефіцієнт лінійного термічного розширення ($\times 10^{-5}$) (за 273-373 К)	α	К ⁻¹	6-55	1,1-7,0
20	Максимальна температура довготривалої експлуатації (1000 - 5000 год.)	T_{max}	К	273-413	403-573

*поліетилени не руйнуються

Використання таких полімерів у вузлах тертя в умовах граничних навантажень обмежено також їх повзучістю: величина ϵ , яка дорівнює оберненому модулю об'ємного стиску, для сталі становить $5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$, для бронзи – $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, для нетермостійких полімерів – $(2-5) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$, що близько до величин ϵ для нафтових і полігліколевих олів: $(5-7) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [4].

2. Термостійкі, теплостійкі та термостійкі полімери, переважно гетероциклічні – чисто ароматичні або змішані (ароматичні + алкільні групи в полімерному ланцюзі) – мають високі фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 1.1). До таких полімерів відносять: складні поліетери – поліетилентерефталати, поліарилентерефталати, полікарбонати, флуор- та флуорхлорвмісні полімери (серед яких за властивостями виділяється політетрафлуоретилен), поліфенілені, поліфеніленоксиди, поліфеніленсульфіди, поліфеніленетеросульфи, поліксилілені, поліарилени, ароматичні складні поліетери (поліарилати), повністю ароматичні або змішані поліаміди, повністю ароматичні або змішані полііміді, поліамідоіміді, полібензімідазоли, полібензоксазоли, поліоксадіазоли, поліхіноксаліни, полібензімідазопіррони (піррони), полікарбазоли, поліпіролідони, полікарборани, поліборазоли, арилфосфоровмісні полімери, арилметаловмісні полімери, спіранові полімери, полімери з лінійно-конденсованими та з ангулярно-конденсованими структурами, спірооксетанові полімери, паркетні полімери зі структурою графіту, поліазопорфірини, полімери напівоксидів карбону, поліалазони, полісиліційоксиди тощо [7, 28, 110, 224]. За [110, 224] термічна стабільність високотермостійких полімерів зменшується в ряду гетероциклічних сполук: полібензімідазоли > полібензоксазоли > поліпіромеллітіміди (полііміді) > полібензімідазопірролони (піррони) > ароматичні поліаміди > поліоксадіазоли, а за [29, 271]:

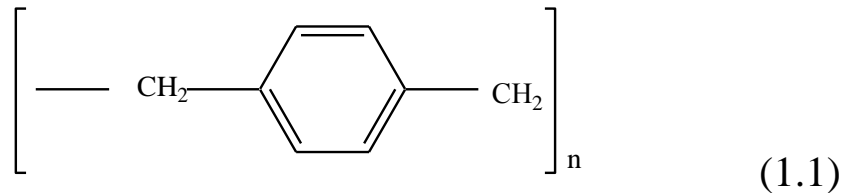
спряжені карбоцикли > драбинні структури > конденсовані гетероцикли > ізольовані гетероцикли > неспряжені карбоцикли.

Характерні представники класів цих полімерів є [7, 28, 80, 109, 110, 163, 210-212, 224, 245, 288] (фізико-механічні властивості – за 293-298 К):

- поліетилен високої густини, отриманий за технологією низького тиску $[-CH_2-CH_2-]_n$ ($T_{te}=208$ К; $T_g=254$ К; $T_v=397$ К; $T_s=398-403$ К; $T_m=411$ К; $T_{xp}^0 = 53$ К; $T_{xp}^{50} = 679$ К; $\rho = 950$ кг/м³; $\sigma_p = 25,5$ МПа; $\sigma_{зг} = 27$ МПа; $\sigma_c = 25$ МПа; $\epsilon_p = 525\%$; A (не руйнується); $E_{зг} = 0,66$ ГПа; $HV = 50,6$ МПа; $C_p = 2,31$ кДж/(кг·К); $\alpha = 40 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

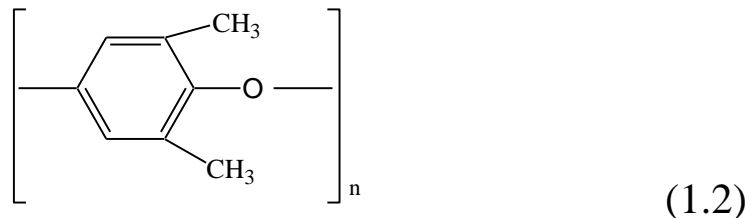
- політетрафлуоретилен $[-CF_2-CF_2-]_n$ ($T_s=600$ К; $T_m=600$ К; $T_{xp}^0 = 688$ К; $T_{xp}^{50} = 782$ К; $\sigma_p = 19,6-24,5$ МПа; $\sigma_{зг} = 12,3$ МПа; $E_c = 0,69$ ГПа; $E_{зг} = 0,46-0,83$ ГПа; $\epsilon_p = 400-500\%$; $A = 98$ кДж/м²; $C_p = 1,05$ кДж/(кг·К); $\lambda = 0,24$ Вт/(м·К); $T_{max} = 533$ К; $\alpha = 12,4 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

- полі-*n*-ксилілен



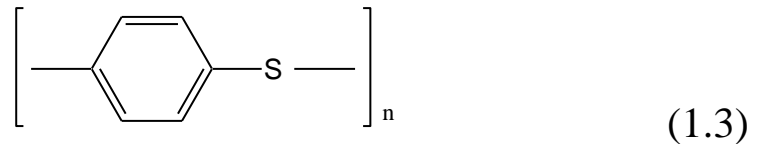
($T_g = 333-373$ К; $T_m = 553-673$ К; $T_{xp}^0 = 630$ К; $T_{xp}^{50} = 798$ К; $\rho = 1700-2000$ кг/м³; $\sigma_p = 40-79$ МПа; $\sigma_{зг} = 79-240$ МПа; $\sigma_c = 121-294$ МПа; $\alpha = (1,1-2,3) \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

- поліфеніленоксид



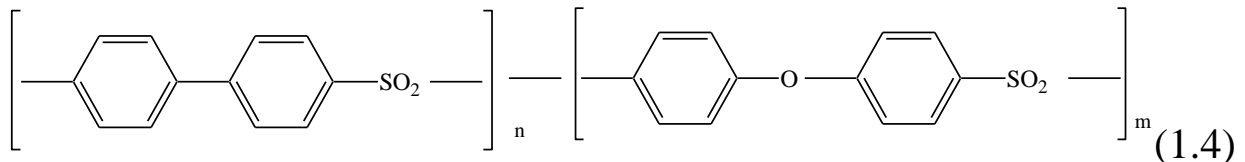
($T_s = 513$ К; $T_{xp}^{50} \geq 698$ К; $\rho = 1080$ кг/м³; $\sigma_p = 54-67$ МПа; $\sigma_{зг} = 82-96$ МПа; $\sigma_c = 109-113$ МПа; $\epsilon_p = 50-60\%$; $A = 9,8$ кДж/м²; $E_p = 2,41-2,63$ ГПа; $T_v = 423$ К);

- поліфеніленсульфід



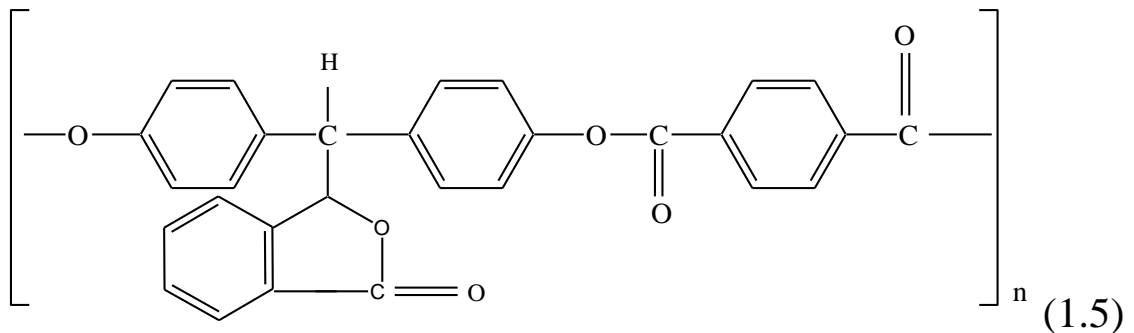
($T_s=410$ К; $T_{xp}^{50}=970$ К (на повітрі); 1243 К (в інертному середовищі); $\rho = 1340$ кг/м³; $\sigma_p=75$ МПа; $\sigma_{зг}=137$ МПа; $\sigma_c=110$ МПа; $\varepsilon_p = 3\%$; $E_{зг}=4,14$ ГПа; $T_v = 410$ К);

• поліфеніленетерсульфон



($n > m$; $T_g = 558$ К; $T_v = 547$ К; $\rho = 1360$ кг/м³; $\sigma_p = 90$ МПа; $\sigma_c = 124$ МПа; $E_c = 2,72$ ГПа);

• ароматичний складний поліетер (поліарилат), наприклад загальної формули



(Ф-1: $T_g = 538$ К; $\rho = 1267$ кг/м³; $\sigma_p=39$ МПа; $\sigma_{зг}=49$ МПа; $E_p=0,42$ ГПа; $A=19$ кДж/м²); (ДВ-101: $T_g=498$ К; $\rho=1240$ кг/м³; $\sigma_p=69$ МПа; $\sigma_{зг}=82$ МПа; $E_{зг} = 1,75$ ГПа; $A = 34$ кДж/м²); поліарилати мають $T_{xp}^0=648-745$ К; $T_s = 403-773$ К;

• ароматичні поліаміди мають такі властивості:

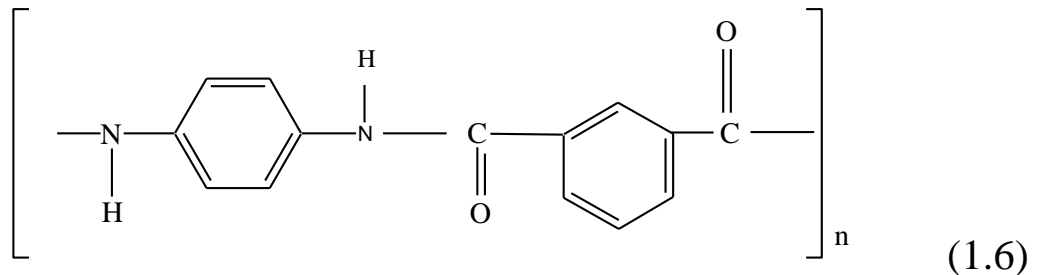
а) пресовані зразки ($T_{te} = 193-203$ К; $T_g = 383-788$ К; $T_v = 543-563$ К; $T_s = 455-813$ К; $\rho=1330-1350$ кг/м³; $\sigma_p = 98,1-196$ МПа; $\sigma_{зг}=127-294$ МПа; $\sigma_c = 206-233$ МПа; $\sigma_{зр} = 78-118$ МПа; $\varepsilon = 4-6,6\%$; $A = 20-147$ кДж/м²; $E_p=2,94-3,14$ ГПа; $E_c = 2,94-3,24$ ГПа; $НВ = 250-294$ МПа; $C_p = 1,27-1,42$ кДж/(кг·К); $\lambda = 0,19-0,27$ Вт/(м·К); $\alpha = 3,1-3,5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

б) зразки, що отримані литтям ($\sigma_p=166-201$ МПа; $\sigma_{зг}=274-$

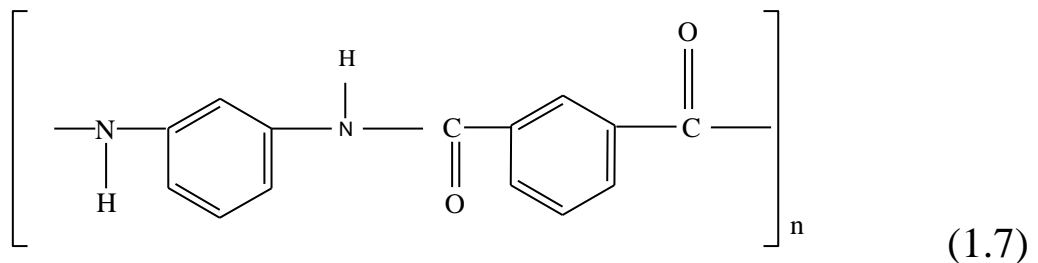
294 МПа; $\sigma_c=245-265$ МПа; $A=120-245$ кДж/м²; $T_v = 553-573$ К;)

•ароматичні поліаміди, що найбільш придатні до переробки у виробі для вузлів тертя [7, 110, 224]

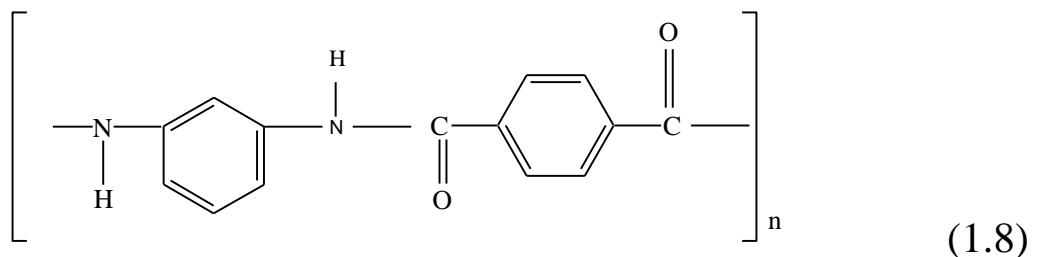
а) полі-*n*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 663$ К):



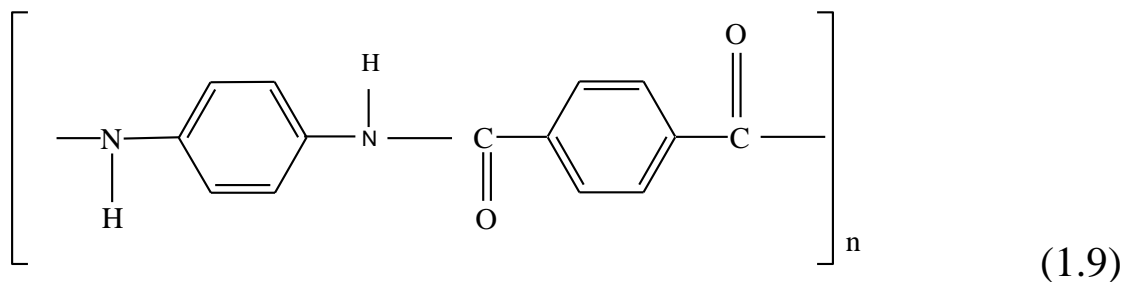
б) полі-*m*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 603$ К; $T_g = 543$ К):



в) полі-*m*-фенілентеревфаламід ($T_{xp}^0 = 683$ К):

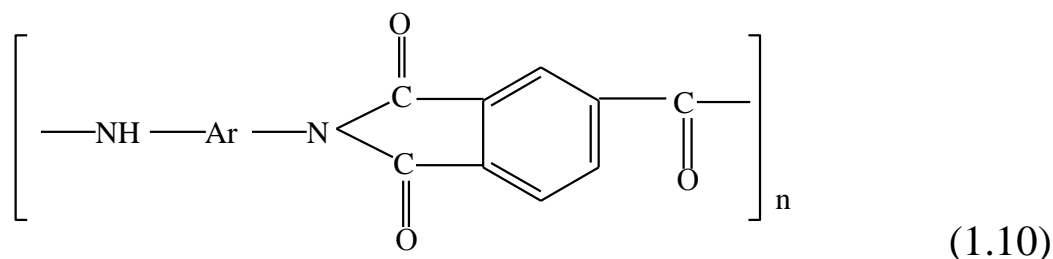


г) полі-*n*-фенілентеревфаламід ($T_g = 793$ К):



г) їх кополімери;

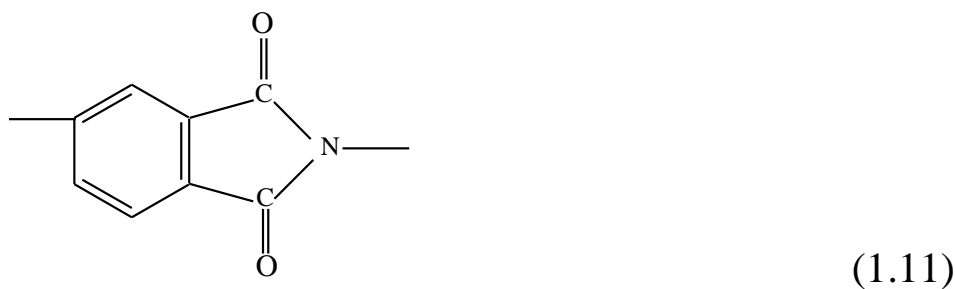
•ароматичний поліімідамід (поліамідоімід) (торлон)



($\sigma_p = 92-117$ МПа; міцність під час зсуву $\sigma_{zc} = 11-13$ МПа; $\sigma_{зг} = 161-188$ МПа; $\varepsilon_p = 2,5-7\%$; $E_{зг} = 3,55-4,81$ ГПа;

- ароматичні полііміди та інші гетероциклічні полімери; за класифікацією [28, 271] ароматичні поліаміди відносять до полімерів з конденсованими гетеро циклами в головному ланцюзі:

- імідний та бензольний цикли утворюють єдине бензімідне ядро [28]:

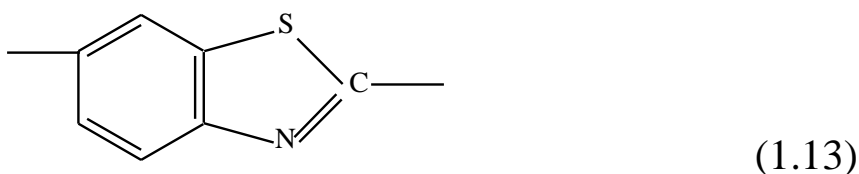


до цього ж класу гетероциклів відносять також [28]:

- бензімідазольне ядро



- бензтіазольне ядро



- бензоксазольне ядро



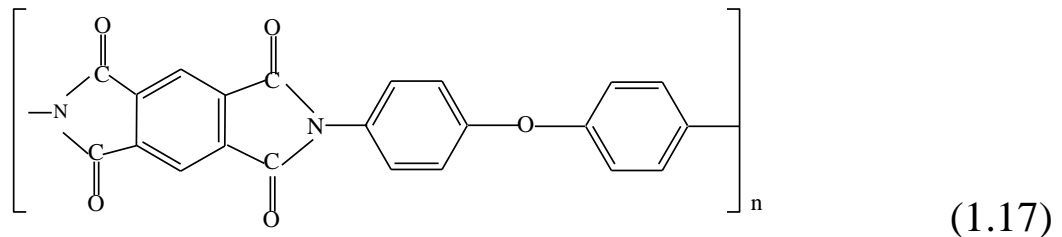
- оксадіазольне ядро



• хіноксалинове ядро

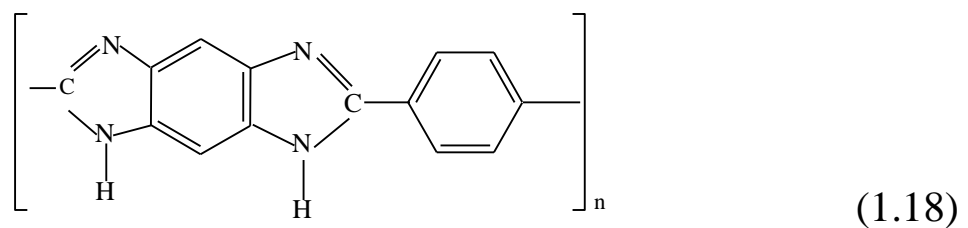


За [7, 28, 110] **полііміди**, яскравим представником яких, наприклад, є полі-(4,4'-дифенілоксидпіромеллітімід):

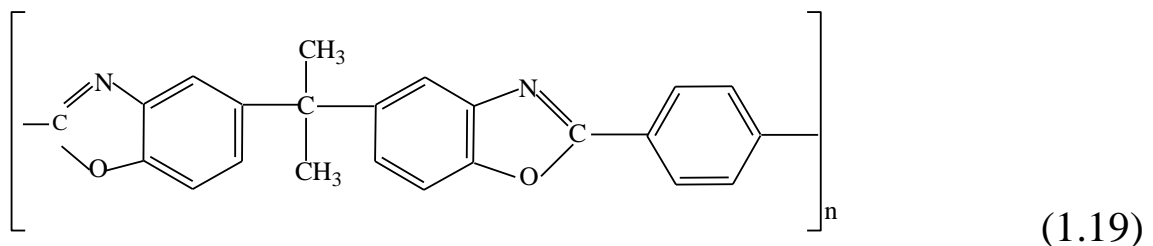


($T_g = 618$ К; $T_s = 658$ К; $T_{xp}^0 \geq 753$ К), мають такі властивості:
 $\rho = 1290-1900$ кг/м³; $\sigma_p = 50-373$ МПа; $\epsilon_p = 1-160\%$; $E_p = 1,1-12,0$ ГПа;
 $T_g = 548$ К; $T_s = 403-975$ К; $T_m = 630-1300$ К; $T_{xp}^0 = 453-975$ К;
 $T_{max} = 523-573$ К, з яких поліімід ПМ-67 має такі властивості [5,17]:
 $\rho = 1375-1400$ кг/м³; $\sigma_p = 118-130$ МПа; $E_p = 3,5-4,5$ ГПа; $\epsilon_p = 5-10$ %;
 $\alpha = 6 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

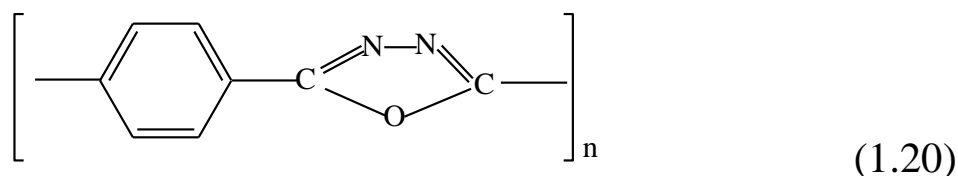
Полібензімідазоли мають $T_s = 563-873$ К; $T_{xp}^0 \geq 723-873$ К, наприклад ($T_{xp}^0 > 873$ К):



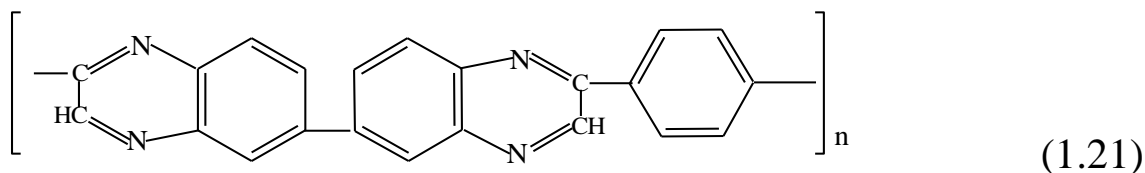
Полібензоксазоли, наприклад ($T_s = 673$ К; $T_{xp}^0 \geq 673$ К):



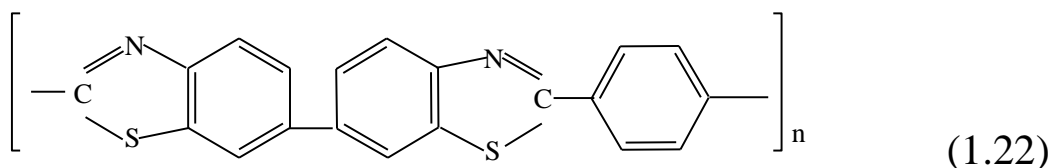
Поліоксадіазоли ($T_s = 623-725$ К; $T_{xp}^0 > 703-725$ К), наприклад полі-*n*-феніленоксадіазол ($T_s = 623$ К; $T_{xp}^0 \geq 703$ К):



Поліфенілхіноксаліни, наприклад ($T_s = 773 \text{ K}$; $T_{xp}^0 > 773 \text{ K}$):



Полібензтіазоли, наприклад ($T_s = 773 \text{ K}$; $T_{xp}^0 > 773 \text{ K}$):



3. Для досліджень використовували такі термостійкі полімери: політетрафлуоретилен (ПТФЕ) – фторопласт-4 з формою частинок волокнуватою, сферичною і у вигляді луски), ароматичний поліамід (АПА) – фенілон С-1; С-2; П; поліїмід (ПІ) ПМ-69; поліфенілхіноксалін (ПФХС); поліоксадіазол (ПОД); полібензоксазол (ПБО), з яких готували вироби за хіміко-механоактиваційною (ХМА) технологією [183]. Властивості цих полімерів наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Фізико-механічні властивості зразків ПТФЕ, ароматичного поліаміду фенілон і поліїміду за кімнатних температур, отриманих методами пресування і прес-лиття [7, 13, 28, 50, 54, 81, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245, 281, 288]

Характеристика	ПТФЕ фторопласт-4	Ароматичний поліамід фенілон			Поліїмід ПМ-69
		С-1	С-2	П	
Густина, кг/м ³	2150–2220	1330	1330	1330	1370–1420
Міцність (МПа):					
• під час розтягу	14–35	100	120	100-150	118–183
• під час згину	14–18	150	200	130-150	210–229
• під час стиску	10–12	220	220	210-230	210–220
Подовження під час розриву, %	250–500	5	6,6	4	4-7

Модуль пружності (МПа): • під час стиску • під час згину	700–800 470–850	3200–3300 –	3000–3200	3000–3300	2060–2260 2414–4415
Питома ударна в'язкість, (кДж/м ²): • без надрізу • з надрізом (за Ізодом)	> 100 –	20 –	35	20	110 5
Твердість НВ, МПа	30–40	180	220	180	200–270
Теплостійкість за Віка, К	373–383	548	563	543	–
Температура (К): • крихкості • склування • топлення • розкладу	< 4 153 590 > 688	193 543 703 > 695	543 703	543 703	– 470–630 > 673 > 695
Коефіцієнти: • лінійного термічного розширення, ($\times 10^{-5}$) К ⁻¹ • теплопровідності, Вт/(м К) • питомої теплоємності, кДж/(кг К)	25 0,24 1,05	3,13 0,28 1,43	– 0,25 1,34	3,5 0,18 1,4	2,3–5 0,3 1,12

Класифікація вуглецевих волокон дана за [210, 212]: LM–низькомодульні (низькоміцні); MT–середньої міцності; NT–високоміцні; NM–високомодульні; ГЦ–на основі гідратцелюлозної; ПАН–на основі поліакрилонітрильної тканини; σ_B –міцність волокна під час розтягування; E_B –модуль пружності волокна під час розтягування; T_K – кінцева температура термообробки вуглецевих тканин; γ – відносне подовження під час розриву; d – середній діаметр волокна.

1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази

Дисперсійні середовища з термостійких полімерів наповнювали:

- Вуглецево-волокнистими матеріалами (ВВМ) у вигляді тканини та волокна типу LM, NM, MT, NT на основі ПАН, ГЦ, з кінцевою температурою термообробки $T_K=723-3073$ К. Властивості досліджуваних ВВМ приведені в табл. 1.3.

- базальтовими волокнами, які отримані в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАНУ з мінералів Берестовецького родовища і мали такі характеристики:

$\rho=2700 \text{ кг/м}^3$; $\gamma = 1-4 \%$; $d = 11 \text{ мкм}$; $\sigma_B = 1,8-2,2 \text{ ГПа}$; $E_B = 93-114 \text{ ГПа}$.

▪ термічно розширеним (розщепленим) графітом (ТРГ), який отримували під час імпульсної, високотемпературної термообробки сполук вкорінення окисненого графіту за способом [202-204], та інтеркальованим FeCl_3 графітом, який отримували за технологією [39, 83, 84].

Таблиця 1.3

Властивості вуглецевих волокон, отриманих з тканин [106, 287]

Вуглецева тканина	Вихідна органічна тканина	d, мкм	γ , %	σ_B , ГПа	E_B , ГПа	T_K , К	Тип волокна
УТ-4	ГЦ	14	8,0	0,2-0,5	10-30	723	LM
УТМ-8	ГЦ	10-12	4,5	0,5-0,6	30-50	1123	LM
ТГН-Т-850	ГЦ	12	4,5	0,2-0,3	20-40	1123	LM
Текарм-2	ГЦ	10	4,5	0,4-0,5	30-50	1123	LM
Урал ТР 3/2-15	ГЦ	10	4,5	0,3-0,5	30-50	1773	LM
Урал Т-15	ГЦ	4,5	2,0	1,5-1,7	70-80	1773	MT
Урал Т-215	ГЦ	4,5	2,5	1,5-1,7	120-180	2423	MT
ТГН-2м	ГЦ	8-9	1,2-1,3	0,45-0,50	30-50	2673	LM
УУТ-2	ГЦ	10	4,5	1,1-2,3	70-120	1123	MT
ВМН-4	ПАН	6	1,0	2,0-2,5	240-300	2673	HM
ЛУ-2	ПАН	6	0,8	2,2-2,5	200-280	2673	HT
Грален	ГЦ	8,5	2,0	0,3-0,8	20-60	1973	LM

Також полімери наповнювали природними графітами різних марок, які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю помолу (дисперсністю) (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Зольність і параметри дискретного розподілу досліджених графітів Завальєвського родовища*[284, 286]

Графіт	Марка	Вміст золи, %	Вологість, %	Дискретний розподіл		
				тонкість мливу		
				залишок, мкм (%)	фракція, мкм	основна фракція, мкм (%)
Тигельний	ГТ-1	7,0	10	200(>75)	100-600	200(75)
Тигельний	ГТ-2	8,5	10	200(>70)	100-600	200(70)
Елементний	ГЕ-3	10,0	1	160(<10)	10-200	63(>45)
Елементний	ГЕ-4	14,0	1	160(<10)	10-200	63(>45)
Кристалічний ливарний	ГЛ-1 (КЛЗ)	13,0	1	160(<40)	30-400	100(>50)
Електро-вугільний	ЕУЗ-М	0,5	0,2	71(<5)	10-80	45(75-90)
Електро-вугільний	ЕУЗ-Е	5,0	0,2	160(<20)	30-400	65(60-90)
Спеціальний малозольний	ГСМ-1	0,1	0,2	200(>70)	100-600	200(>70)
Акумуляторний	ГАК-1	0,5	1	160(<50)	30-400	63(50-90)
Акумуляторний	ГАК-2	1,0	1	160(<50)	30-400	63(60-95)
Акумуляторний	ГАК-3	2,0	1	160(<50)	30-400	63(60-95)
Олівцевий	ГК-1	1,0	0,2	63(<0,5)	3-40	5-20
Олівцевий	ГК-2	3,0	0,2	63(<1,0)	3-40	5-20
Олівцевий	ГК-3	5,0	0,2	63(<1,0)	5-50	8-30
Колоїдний сухий	С-1	1,5	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8
Колоїдний сухий	С-2	2,0	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8
Колоїдний сухий	С-3	2,5	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8

*за даними виробника

1.3. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену

Попереднє подрібнення вуглецевих волокон довжиною 2-20 см проводилось 2-30 хв. у млинку з подовими ножами МРП-1 за швидкості їх обертання $n = 7000$ об./хв. (частота обертання ножа $116,67 \text{ с}^{-1}$, максимальна швидкість 75,14 м/с), окремі досліди виконані для $n = 1000-15000$ об./хв. Змішування протягом 5-30 хв. компонентів: порошку політетрафлуоретилену (ПТФЕ) і ВВ та дисульфиду молібдену тощо, яке проводили на тому ж обладнанні, супроводжувалося, разом з тим, додатковим подрібненням компонентів полімерної композиції. У результаті технологічних операцій змішування [8, 9] у полімерній композиції отримали

вуглецеві волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл за гамма-законом за довжинами з параметрами $\lambda = 0,005-0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0-2,55$, отриманих із вихідних вуглецевих волокон, розподілених за довжинами за тим же законом з параметрами розподілу $\lambda = 0,002-0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 0,5-2,5$, щільність ймовірностей розподілу в обох випадках $P_2(l) = (0,2-6,0) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$ при наборі довжин $l = 0-3500 \text{ мкм}$ з основною фракцією $l = 20-200 \text{ мкм}$ [8, 9] або мали розподіл Вейбулла в межах 20-1200 мкм (80-150 мкм основна фракція). Таким чином, отримували полімерну композицію [6] за технологією [209], яку перетворювали у зразки полімерного композиту за технологією переробки наповнених флуоропластів. Волокна в зразках були розташовані випадково у площині, що була направлена перпендикулярно до напрямку пресування. Вуглецеві волокна, які попередньо були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси 40-160 кг/м³, піддавали тонкому помолу у кульковому млинку (КМ). Для цього дисперсію ВВ завантажували у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом 92,66 см³ зі сталі 45 (HRC 45-48) діаметром $65,5 \pm 0,3 \text{ мм}$, висотою $27,5 \pm 0,2 \text{ мм}$. У камеру засипали 35 кульок із сталі ШХ-15 (HRC 60-64) діаметром $12,7 \pm 0,05 \text{ мм}$ (48 об. % заповнення робочої частини млинка). Число обертів млинка становило 20-30 та 125-175 за хвилину. Час випробувань від 5 до 2050 год., газове середовище – вологе повітря.

ВВ та полімерні композиції з ПТФЕ були також піддані інтенсивній механічній обробці в дисмембаторі D-160 Z фірми «Alpine» (ФРН) (загальна кількість круглих штифтів на рухомому та нерухомому дисках – 316; діаметр диску – 0,16 м) зі швидкістю обертання робочого диску 3000-22500 об./хв. (частота обертання $83,3-375 \text{ с}^{-1}$), максимальною лінійною швидкістю на диску – 41,9-188,5 м/с, масовою швидкістю подачі волокна або шихти за 1 цикл – 3-16 кг/год., кількість циклів 1-5.

1.4. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду

Смужки вуглецевої тканини $\sim 3 \times 3 \dots 5 \times 5$ см подрібнювали і змішували з порошком фенілону С-2 в дробарці з подовими ножами – млинку для розмелу проб МРП-1 – за 7000 об./хв. на протязі 5 хв. Вуглецеві волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами від 20 до 1200 мкм за законом Вейбулла [197] з параметрами розподілу $\alpha=250$ мкм, $\delta=2,6$ при щільності імовірності розподілу $p(l)=5,6 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ або за гамма-законом розподілу. Композицію сушили за температури 423 ± 10 К, засипали у прес-форму і пресували за тиску $p_0 = 50$ МПа, під цим же тиском нагрівали до температури 613 ± 2 К, витримували 5 хв. без тиску плюс 5 хв. за заданого тиску $p = 16-184$ МПа, охолоджували до температури 373 К під тиском p і розпресовували.

1.5. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного полііміду

У першій серії дослідів змішування порошоків ароматичного полііміду та дисперсій ВВ або графіту С-1 тривало 20 хв. в млинку МРП-1 при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хвилину. У другій серії дослідів полімерну композицію отримували шляхом змішування порошоків ароматичного полііміду та ВВ або графітів різних марок у млинку МРП-1 на протязі 5 хв. при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хвилину. Зразки з полімерної композиції отримували шляхом сушки шихти за температури 423 К на протязі 5 год. з наступним пресуванням брикету за тиску 20 МПа і нагріву без тиску до температури 613-618 К, після чого брикет у прес-формі утримували 5 хв. без тиску плюс 5 хв. за тиску 20 МПа. Отриманий зразок разом з прес-формою охолоджували до температури 363 ± 10 К.

1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції

За технологією [8, 9], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки TiC та Al₂O₃ для мікроаналізатора вузьких фракцій 50-63 та 40-50 мкм. Мікропорошки більш вузької

фракції отримували із ситових порошків за такою технологією: спочатку додавали до порошку желатини із содою, і надалі з водного розчину, шляхом осадження під час перемішування 2 хв., отримували вузькі фракції 40-60 мкм з порошку 50-63 мкм або 28-40 мкм з порошку 40-50 мкм. Потім, змінюючи концентрацію желатини (в'язкість і густину розчину), таким же шляхом послідовно отримали вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. Методом центрифугування, змінюючи концентрацію желатини та число обертів центрифуги від 465 до 2500 об./хв., послідовно отримували більш мілкі фракції: 7-10; 5-7; 3-5; 2-3; 1-2; 0-1 мкм [8, 9].

1.7. Хімічна, термічна та механічна активація вуглецевих волокон

дисперсної фази полімерних композитів

1.7.1. Хімічна та термічна активація вуглецевих волокон

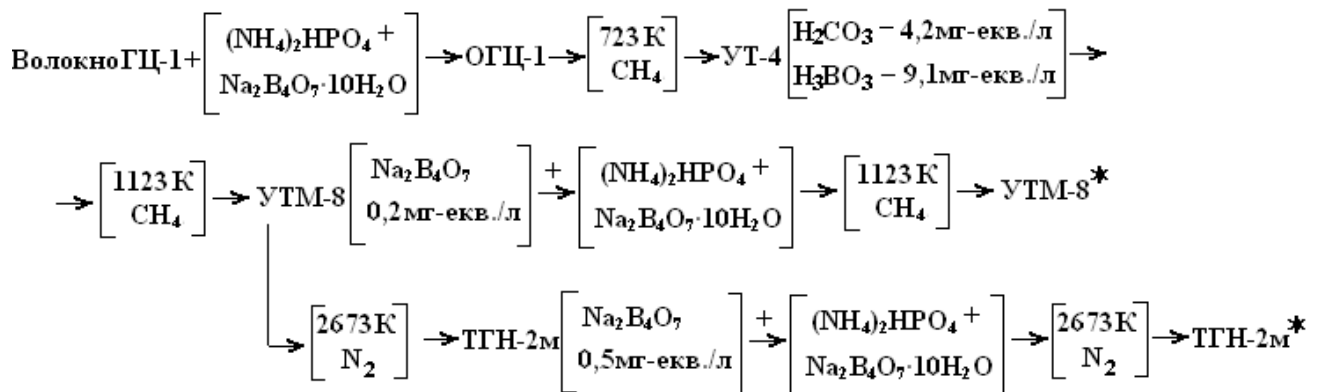
А) На технологічній стадії їх отримання. Досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, які були отримані з гідратцелюлозної (ГЦ) тканини із застосуванням попередньої обробки водним розчином суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1). Хімічно оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали у природному газі CH_4 за температури 723 ± 20 К шляхом протягування через руркову піч «Гаммана» зі швидкістю 10 м/год або 150 м/год. У підсумку отримували частково карбонізовану тканину УТ-4 з такими характеристиками [1, 7]: розривне навантаження (5 см смужки) тканини 100-160 Н/см (по основі) та 15-30 Н/см (по підтканню), вміст Карбону 60-70%, Бору 0,2%, Фосфору 0,5%, золи 1,5%; міцність волокна під час розриву 0,2-0,3 ГПа; модуль пружності волокна 3-4 ГПа, відносне подовження під час розриву 4,5-6,5%; діаметр волокна 11-14 мкм; коефіцієнт теплопровідності 0,08-0,09 Вт/(м·К). Подальшим відпалюванням тканини УТ-4 (без попереднього видалення сполук взаємодії Карбону з антипіренами) в атмосфері CH_4 за температури 1123 ± 50 К отримували

карбонізовану тканину УТМ-8 з такими характеристиками [1, 7, 55]: розривне навантаження тканини 70-240 Н/см (за основою) та 20–100 Н/см (за підтканням), вміст Карбону 66-72 %; сполук Бору 3,0-3,6 %; сполук Фосфору 3,0-3,6 %; золи 21-26 %; міцність волокна під час розриву $\sigma_B = 0,5-0,6$ ГПа, модуль пружності волокна під час розтягування $E_B = 30-50$ ГПа, діаметр волокна $d = 10-12$ мкм, відносне подовження під час розриву $\gamma = 4,5\%$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 0,08-0,12$ Вт/(м·К) (табл. 1.3).

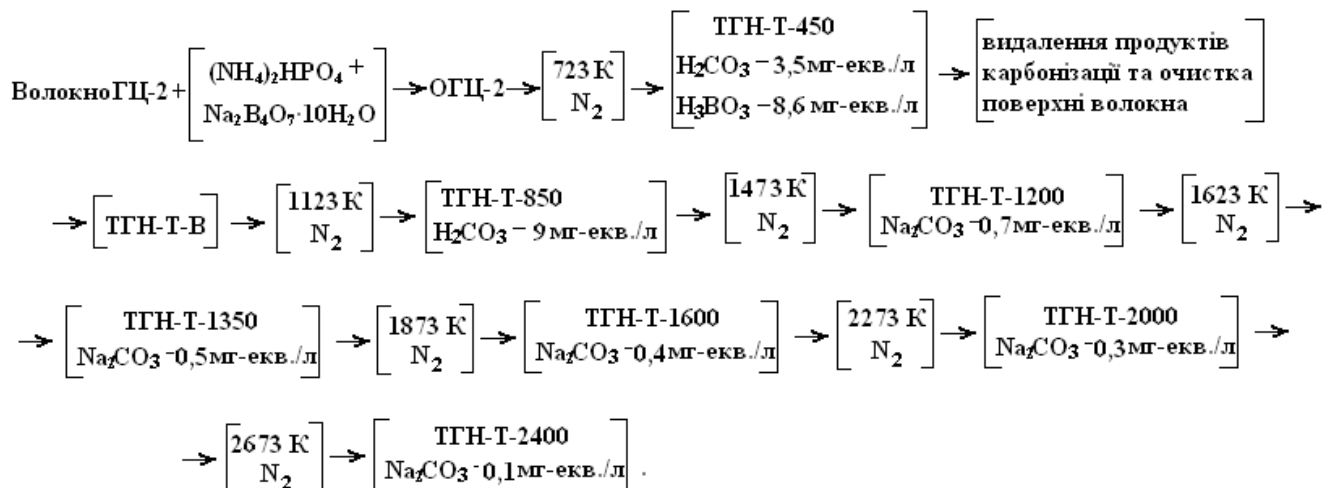
Тканину УТМ-8 термооброблювали за $2673 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ в атмосфері сухого N_2 і отримували графітовану тканину ТГН-2м, яка мала такі характеристики [1, 7, 106]: розривне навантаження тканини 150-160 Н/см (за основою) та 25-35 Н/см (за підтканням), вміст Карбону 99,1-99,3 %; вміст Гідрогену 0,2-0,4%; вміст сполук Бору 0,4 %; вміст сполук Фосфору 0,002 %; вміст золи 0,45-0,55 %; міцність волокна під час розриву $\sigma_B=0,45-0,50$ ГПа; модуль пружності волокна під час розтягу $E_B = 30-50$ ГПа, діаметр волокна $d = 8-9$ мкм, відносне подовження волокна під час розриву $\gamma = 1,2-1,3$ %; питома теплоємність волокна за н.ф.у. $C_p = 0,83-0,85$ кДж/(кг·К); коефіцієнт теплопровідності за н.ф.у. $\lambda = 0,14-0,16$ Вт/(м·К); густина волокна $\rho = 1350$ кг/м³; коефіцієнт лінійного термічного розширення волокна за нормального тиску у проміжку температур 293-1273 К $\alpha = (2,0-2,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; питомий електроопір $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·мм²/м (табл. 1.3).

Б) На стадії після механічної активації. Дисперсії вуглецевих волокон (після подрібнення в МРП-1) обробляли водним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) з наступною термообробкою послідовно за температури $723 \pm 10 \text{ K}$ та $1123 \pm 50 \text{ K}$ в CH_4 . Отримували волокна УТМ-8*. Волокно УТМ-8 (після подрібнення в МРП-1) обробляли водним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) і піддавали термічній обробці за температури $2673 \pm 50 \text{ K}$ у сухому N_2 . Отримували волокна ТГН-2м* і ТГН-Т*.

Перша технологічна схема одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів [183]:



Друга технологічна схема одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів [183]:



1.7.2. Механічна активація вуглецевих волокон

Для попереднього подрібнення вуглецево-волокнистих матеріалів (ВВМ) у вигляді ниток, волокон, стрічок, тканин та повсті до фракції волокон 3,0-15,0 або 0,5-8,0 мм найбільш придатною виявлена модифікована молоткова дробарка КДУ-2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5-5,0 та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який жене повітря через отвори ґратки. Діаметр робочих органів 0,48 м, число обертів 2700 за хвилину, частота обертання 45 с^{-1} , максимальна лінійна швидкість 67 м/с. Для більш

тонкого і надтонкого подрібнення інгредієнтів і змішування полімерних композитів застосовували дробарку з швидкообертливими подовими робочими ножами МРП-1 при 7000 об./хв.

За першою технологією змішування порошок полімерів і волокон здійснювали в МРП-1 на протязі 2-30 хв., при цьому в полімерну композицію вводили довгі (довжиною 0,6-6 мм) волокна, що були попередньо подрібнені в дробарці КДУ-2,0 «Українка». За другою технологією волокна (довжиною 0,6-6 мм), що були отримані після подрібнення в дробарці КДУ-2,0 «Українка», додатково 3-30 хв. (попередньо перед змішуванням полімерних композитів) подрібнювали в МРП-1 до довжин 20-500 мкм, а потім змішували з порошком полімеру в МРП-1 впродовж 5 хв.

1.8. Методи досліджень

1.8.1. Дослідження фізико-механічних властивостей

Мікротвердість полімерних зразків визначали за Роквеллом за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н (кулька діаметром 1,13 мм). Мікротвердість металевих зразків визначали на приладі ПМТ-3. Твердість НВ полімерних зразків визначали за Бринеллем за методом втискування сталевий кульки на твердомірі ТШСП за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н на кульку. Міцність під час розтягування (σ_p) оцінювали на зразках у вигляді кілець діаметром 50×40 мм і висотою 10 мм. Міцність на згин (σ_3) оцінювали на зразках розміром 50×6×1,5 мм на робочій базі 42 мм. Міцність під час стиску (σ_c) оцінювали на зразках діаметром 10 мм і висотою 15 мм. Відносне подовження під час розриву (ϵ) визначали на кільцевих зразках діаметрами $d = 50 \times 40$ мм і висотою $h = 10$ мм за допомогою жорстких напівдисків. Механічні випробування проводили на машині «Інстрон» із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв. Питому ударну в'язкість (А) визначали на стержнях діаметром $d = 15$ мм і довжиною $h = 80$ мм під час випробувань за методом Шарпі на ударному копрі

КМ-0,4 та на зразках у вигляді пальчиків діаметром 10 мм і висотою 60 мм на копрі Каста. Теплостійкість визначали на зразках діаметром 5 мм і висотою 10 мм при питомому навантаженні 0,49 МПа за методом Віка [106]. Похибка вимірювання коливалася в межах 5-15 % для міцностей і 10-15% для модуля пружності та питомої ударної в'язкості. Перед випробуваннями зразки кондиціонували 24 год. за температури 296 ± 1 К та відносної вологості $65 \pm 2\%$. Дослідження проводили за температури 296 ± 1 К.

Динамічний модуль пружності (E^*) і тангенс кута механічних втрат ($\text{tg } \delta^*$) зразків одержаного полімерного композиту вимірювали резонансним методом на приладі «язикового типу» [75] в проміжку температур 293-423 К (температуру підтримували в межах $\pm 0,3$ К).

1.8.2. Трибологічні випробування зразків полімерних композитів

1.8.2.1. Лабораторні дослідження основних закономірностей тертя та зношування поверхонь зразків під час контакту зі сталевими поверхнями проводили на модифікованому трипальчиковому трибометрі тертя ХТІ-85М (рис. 1.1) [56, 183].

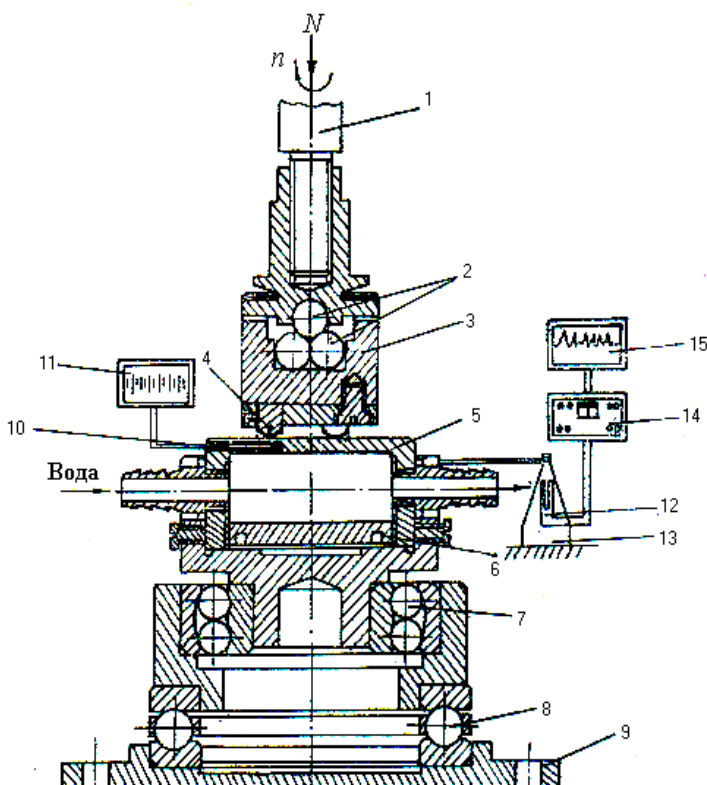


Рис. 1.1. Схема робочої частини трибометра ХТІ-85М: 1 – шпindelь; 2 – чотирикульова верхня опора – піраміда; 3 – стакан; 4 – полімерні зразки; 5 – контртіло; 6 – підставка; 7 – вальниця кочення радіально-упорна (дворядна, самоустановна); 8 – вальниця кочення упорна; 9 – стовба; 10 – термopара ХК; 11 – потенціометер КСП-4 для запису показань термopари (10); 12 – тензодавач; 13 – тензобалка; 14 – підсилювач 8АНЧ-7М; 15 – потенціометер КСП-4 для запису сигналу тензодавача (12).

Регулювання швидкості ковзання проводили за

допомогою двигуна постійного струму від $0,20 \pm 0,05$ до $10 \pm 0,05$ м/с. Програмоване змінне навантаження здійснювали за допомогою рейтерної системи важелів типу аналітичних терезів. Відведення тепла тертя здійснювалося за допомогою протічної води через порожнину контртіла або матричної підставки під суцільне дискове контртіло. Випробування за високих температур проводили за допомогою нагріву контртіла від подових і бокових нагрівачів. Підвищення температури із заданою швидкістю здійснювали за допомогою редуктора і ЛАТРа. Всі деталі трибметра, що контактували з хімічно-активними рідинами, були виконані з нержавіючої сталі. Контртіла були виконані або із суцільного тіла діаметром $60 \pm 0,15$ мм і товщиною $10 \pm 0,15$ мм, або із порожнистого тіла діаметром $60 \pm 0,15$ мм, висотою $35 \pm 0,2$ мм і товщиною робочої частини $5 \pm 0,2$ мм. Конструктивно державка під зразки виконували таким чином, що кільця під зразки були змінними з гніздами під три пальчики або втулки. Конструкція вузла тертя дозволила вимірювати лінійний знос без розбирання державки з кільцем і зразками та порушенням контакту. Вимірювання діаметру плями зносу (точність вимірювання $\pm 0,005$ мм) проводили за допомогою окуляра МПВ-2, а лінійних розмірів – на вертикальному оптиметрі (точність вимірювання $\pm 0,001$ мм).

Використовували такі види фрикційного контакту (рис. 1.2) [210]: I - торець пальчика – площа контртіла (1, 3); II – сферична кінцівка пальчика – площа контртіла (2); III торець втулки – площа контртіла (4, 5); IV - сферична кінцівка втулки – площа контртіла (6).

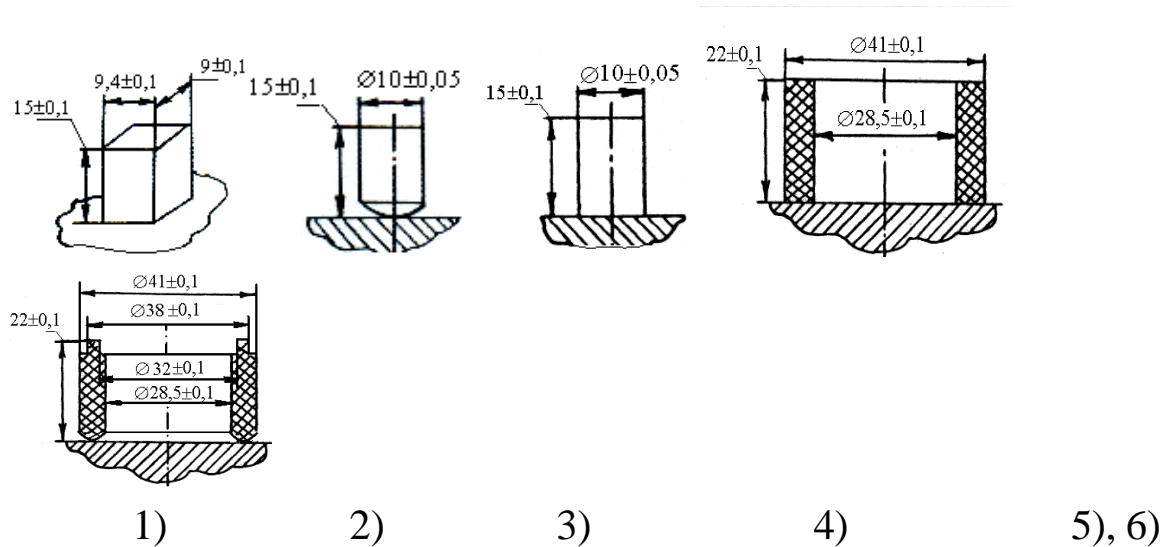


Рис. 1.2. Форма зразків і контакту при фрикційних випробуваннях.

Схему випробувань на трибометрі будемо позначати так: {I-1}, де I – вид фрикційного контакту, 1 – форма зразка. З метою відтворення вихідного контакту, зниження контактного удару і полегшеного вимірювання зносу зразки за схемою {II-2} та {IV-6} виконувалися циліндричними або у вигляді втулок з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом $r = 6,35$ мм. Час (шлях тертя) випробувань вибирали таким чином, щоби результат вимірювань зносу перевищував похибку вимірювання в 10-15 разів. Для прикладу: за схемою {II-2} проведено випробування за нормального навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $v = 1,15$ м/с та температури $T = 373$ К. Дослідження під час тертя без мащення проведені за умов: $N_i = 100$ Н, $v = 0,42$ м/с, $T_3 = 373 \pm 2$ К по сталі 45 (HB $4,6 \pm 0,2$ ГПа; $R_{a0} = 0,3 \pm 0,05$ мкм).

1.8.2.2. Розрахункові формули трибологічних випробувань зразків:

1. Безрозмірна лінійна інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta h}{S} \left[\frac{\text{мм}}{\text{м}} \right], \quad (1.23)$$

де Δh – висота зношеного шару матеріалу, мм;
 S – шлях тертя, м.

2. Для оцінки зносу зразків були вибрані: критерій, запропонований Левісом і визначений ним як питома швидкість зношування, а Ланкастером - як чинник зношування або енергетична інтенсивність зношування (питома об'ємна інтенсивність зношування):

$$I = \frac{\Delta h}{\rho v \tau} = \frac{\Delta V}{N \cdot S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Нм}} \right], \quad (1.24)$$

де ΔV – зношений об'єм, мм^3 ; N – нормальна навантага, Н;

S – шлях тертя, м;

Δh – висота зношеної поверхні зразка, мм;

ρ – питома навантаження (нормальний тиск) на зразок, Н/мм^2 (МПа);

v – швидкість ковзання, м/с;

τ – час випробувань, с.

3. Шлях тертя розраховували за формулою:

$$S = K \cdot \Delta A; \quad (1.25)$$

$$\Delta A = A_k - A_n, \quad (1.26)$$

де K – коефіцієнт перерахунку;

A_n – показник на спідометрі до дослідження;

A_k – показник на спідометрі після дослідження.

$$K = \frac{2\pi R_{\text{тр}} n}{\Delta A_{\text{т}}}, \quad (1.27)$$

де $R_{\text{тр}}$ – радіус тертя, мм;

$\Delta A_{\text{т}}$ – показники при таруванні на 1 км показників шкали;

n – число обертань шпинделя.

4. Розрахунок коефіцієнту тертя проводили за наступною формулою:

$$\mu = \frac{F_{\text{тр}}}{N} = \frac{L \cdot f}{R_{\text{тр}} \cdot N} \quad (1.28)$$

де $F_{\text{тр}}$ – сила тертя, Н;

N – нормальне навантаження на зразки, Н;

R_{mp} – радіус тертя, мм;

f – зусилля, що вигинає тензобаличку, Н;

L – плече моменту тертя $M_L = f L$, [мм·Н].

5. Питомий об'ємний знос визначали за формулою:

$$I_N = \frac{\Delta V_i}{N_i} = \frac{\Delta V}{N} \cdot [\text{мм}^3/\text{Н}] \quad (1.29)$$

де N_i , N - нормальне навантаження на 1 і 3-х зразках, відповідно;

ΔV_i , ΔV – зміна об'єму 1 або 3-х зразків, відповідно, під час зношування.

1.8.3. Електронні мікроскопічні дослідження. Методика дослідження. Поверхні зразків тертя і ВВ досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розрізнення об'єкту 30-50 нм та збільшенням від 20 до 26000 разів. Збільшення змінювали ступенево з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і за цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»-модуляції. Рівень «у»-модуляції підбирали візуально по знімальному об'єкту (при необхідності навмисно збільшували рівень «у»-модуляції для виявлення ефекту і межі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином калій дихромату і етиловим спиртом. Зразки, які мали великий питомий електричний опір, під дією електронного пучка заряджалися, що приводило до викривлення зображення об'єкту. З метою зняття електричного заряду поверхні таких зразків покривалися шаром золота товщиною 10-15 нм. Термічне напилення золота проводили за допомогою вакуумного універсального посту ВУП-4. Для дослідження поверхонь тертя і ВВ у мікроскопі на просвічування зразки отримували шляхом зрізу на ультрамікротомі УМТП-4. Зрізи виконували скляними і алмазними зрізувачами за подачі 0,01-0,012 мкм і лінійній швидкості різання 1,5-2,0 мкм/с. Досліди проводили на зразках у вигляді: дисків

$D = 50 \pm 1$ мм, $h = 3 \pm 0,3$ мм; циліндрів $D = 10 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм і втулок $D = 50 \pm 0,2$ мм, $d = 40 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм.

1.8.4. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики

Для математичної обробки та аналізу результатів досліджень використали математичну статистику та теорію ймовірностей і математичні методи планування та аналізу активних експериментів. Рівень значущості прийняття або відкидання нульових гіпотез (H_0) $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$; ймовірність прийняття або відкидання нульових гіпотез $p = 0,95$ та $p = 0,99$. Перевірку H_0 про: підпорядкування нормальному закону розподілу Гавса всіх рядів вимірювань та розрахунків проводили за критерієм ω^2 ; про значущість коефіцієнта кореляції – за критичним коефіцієнтом кореляції, t-критерієм Стюдента та Z-перетворенням Фішера; значущість коефіцієнтів математичних моделей – за довірчим інтервалом, розрахованим за допомогою t-критерію Стюдента, а її адекватність – за критерієм Фішера та коефіцієнтами апроксимації R і R^2 . Розрахункові формули подано в [122].

1.8.5. Теплофізичні випробування

1.8.5.1. Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності зразків полімерних композитів проводили за допомогою вимірювача теплоємності ИТС-400 і вимірювача теплопровідності ИТλ-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,1$ мм і висотою $10 \pm 0,5$ мм для вимірювання теплоємності і діаметром $15 \pm 0,3$ мм і висотою 3-5 мм для вимірювання теплопровідності в залежності від очікуваних значень. Плaskі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості поверхні $R_z = 0,63$ мкм. Число повторних дослідів дорівнювало 6. Теплопровідність і теплоємність зразків досліджували лише на вихідних сухих твердих зразках, так як попадання слідів рідких

речовин на контакти приладів недопустимо. При введенні в експлуатацію вимірювача теплоємності ИТС-400 та вимірювача теплопровідності ИТЛ-400 робили градування. Вимірювання проводили в інтервалі температур 323-473 К через 25 К згідно стандартної методики.

1.8.5.2. Розрахункові формули теплофізичних випробувань:

1. Розрахунок теплоємності проводили за наступними формулами:

- теплопровідність тепломіра визначали за формулою:

$$K_T = \frac{C_{зр.м.}}{\tilde{\tau}_{TM} - \tilde{\tau}_T^0}, \quad (1.30)$$

де $C_{зр.м.}$ – повна теплоємність мідного зразка, Дж/К;

τ_{TM} – середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з мідним зразком, с;

τ_T^0 – середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою, с.

Середнє значення часу запізнення на тепломірі визначали як середнє арифметичне трьох експериментів;

- середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з мідним зразком визначали за формулою:

$$\tilde{\tau}_{TM} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_{TMi}}{n}, \quad (1.31)$$

де $\tilde{\tau}_{TMi}$ – виміряний час запізнення на тепломірі в експерименті з мідним зразком, с;

n – число вимірювань ($n = 3$);

- аналогічно визначали середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою за формулою:

$$\tilde{\tau}_T^0 = \frac{\sum_{i=1}^n \tilde{\tau}_{Ti}^0}{n}, \quad (1.32)$$

де $\tilde{\tau}_{Ti}^0$ – вимірний час запізнення на тепломірі в експерименті з порожньою ампулою, с.

- повну теплоємність мідного зразка обчислювали за формулою:

$$C_{зр.м.} = C_M \cdot m_{зр.}, \quad (1.33)$$

де C_M – табличне значення питомої теплоємності міді, Дж/(кг К);

$m_{зр.}$ – маса мідного зразка, кг.

- розрахунок теплоємності зразків полімерних композитів проводили за формулою:

$$C = \frac{K_T}{m_0} (\tilde{\tau}_T - \tilde{\tau}_T^0) \quad (1.34)$$

де m_0 – маса досліджуваного зразка, кг;

$\tilde{\tau}_T^0$ – час запізнення температури на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою, с; ($\tilde{\tau}_T^0$ – стала вимірювача).

2. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності проводили за наступними формулами:

- обчислювали середнє арифметичне значення перепаду температури на зразку і тепломірі за формулами:

$$n_{tc} = \frac{\sum_{i=1}^N n_{ti}}{N}; \quad n_{0c} = \frac{\sum_{i=1}^N n_{0i}}{N}, \quad (1.35)$$

де n_0 – перепад температури на зразку, в мкВ;

n_t – перепад температури на робочому шарі тепломіра, мкВ.

- розраховували K_T без врахування поправки за формулою:

$$K_T = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot S(1 + \sigma_c), \quad (1.36)$$

де λ – теплопровідність кварцового скла, Вт/(м К);

h – висота зразка кварцового скла, м;

S – площа поперечного перерізу кварцового скла, м²;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразка:

$$\sigma_c = \frac{C_0}{2(C_0 + C_c)}, \quad (1.37)$$

де $C_0 = C_0(t) \cdot m_0$ – повна теплоємність кварцового скла, яка рівна добутку питомої теплоємності скла за певної температури на масу кварцового скла, Дж/К;

C_c – повна теплоємність стержня, Дж/К.

- розрахунок теплового опору R_K проводили за формулою:

$$R_K = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{S}{K_T} (1 + \sigma_c) - \frac{h_M}{\lambda_M}, \quad (1.38)$$

де λ_M – теплопровідність мідного зразка, Вт/(м К);

h_M – висота мідного зразка, м;

- уточнений розрахунок K_T проводили з врахуванням середнього значення R_K за формулою:

$$K_T = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot S(1 - \sigma_K + \sigma_c), \quad (1.39)$$

де λ – теплопровідність кварцового скла марки КВ, Вт/(м К);

h – висота зразка із кварцового скла марки КВ, м;

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразка із кварцу марки КВ;

σ_K – поправка, яка враховує тепловий опір R_K :

$$\sigma_K = R_K \cdot \frac{\lambda}{h}. \quad (1.40)$$

- розраховували тепловий опір зразка R_0 за формулою:

$$R_0 = \frac{n_0 \cdot S(1 + \sigma_c)}{n_t \cdot K_T} - R_K ; \quad (1.41)$$

розраховували теплопровідність досліджуваних зразків за

формулою:
$$\lambda = \frac{h}{R_0}, \quad (1.42)$$

де h – висота дослідних зразків.

РОЗДІЛ 2

Теоретичні основи теплоємності та теплопровідності

2.1. Теплоємність. Означення

2.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі тепла

Для обчислення кількості тепла в термодинаміці користуються такими способами, які пов'язані з використанням:

1) внутрішньої енергії u

$$\delta q = du + p dv ; \quad (2.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (2.2)$$

2) ентальпії h

$$\delta q = dh - v dp ; \quad (2.3)$$

$$q_{x, 1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (2.4)$$

3) ентропії s

$$\delta q = T ds ; \quad (2.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{s_1}^{s_2} T ds . \quad (2.6)$$

Кількість енергії у формі тепла можна представити відповідною площиною на T - s діаграмі (рис. 2.1).

Так як $T \geq 0$, то з (2.5), (2.6) випливає, що процес збільшення ентропії ($ds > 0$) відповідає підведенню енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища ($\delta q > 0$; $q > 0$), а процес зменшення ентропії ($ds < 0$) відповідає відведенню енергії у формі тепла від робочого тіла у зовнішнє середовище ($\delta q < 0$; $q < 0$).

4) теплоємності.

2.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності

Термінологія. Поняття «теплоємність» введено в науковий обіг французькими вченими Лавуазьє і Лапласом у 1783 році.

Термін «теплоємність» фактично означає ємність тепла – здатність тіла акумулювати, поглинати енергію, яка підводиться до нього у формі тепла.

Термін «теплоємність» лінгвістично несе в собі відбиток застарілих уявлень про природу тепла і теплопередачу – теорії теплороду (флогістону (від гр. *phlogistós*- горючий, займистий), в уявленні хіміків XVIII ст. гіпотетичне начало горючості. Згідно вчення флогістону (засновник Г.Е. Шталь) всі займисті речовини (дерево, оліва) та метали (Cu, Fe, Pb, Sn) складаються з флогістону, який виділяється при згорянні або відпалі, і золи. Вчення про флогістон зіграло позитивну роль в узагальненні реакцій окиснення. Вчення було зруйноване працями А. Лавуаз'є в кінці XVIII ст.) – особливої, нев'язкої, невидимої рідини, яка здатна переливатися від одного тіла до іншого в процесі теплообміну до встановлення однакового рівня цієї рідини (як у сполучених посудинах). І, отже, можна було говорити про кількість такої рідини, що міститься в тілі.

Загальне означення теплоємності. Теплоємністю в певному процесі називається відношення кількості енергії у формі тепла ΔQ в цьому процесі, що передається тілу або відводиться від нього, і викликає при цьому певну зміну температури, до відповідної зміни температури (ΔT):

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \cdot \quad (2.7)$$

Теплоємність є екстенсивною властивістю речовини, тобто такою, що залежить від кількості речовини (маси, об'єму, кількості моль).

Дійсно, величина теплоємності даного тіла тим більша, чим більше речовини містить це тіло: наприклад, теплоємність 10 кг води у 5 разів більша за теплоємність 2кг води.

Істинна теплоємність. Істинною теплоємністю у даному термодинамічному процесі (x) називається теплоємність, що відповідає безконечно малій зміні температури. Це відношення елементарної (безкінечно малої) кількості енергії у формі тепла δQ до безкінечно малої зміни температури dT :

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} [\text{Дж} / \text{К}], \quad (2.8)$$

де $x \equiv p, v, t, u, h, s, q, k, n$ – характер (вид, шлях) термодинамічного процесу.

Фізичний смисл теплоємності полягає в тому, що за $dT=1\text{К} \Rightarrow C_x \equiv \delta Q_x$, тобто теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості тепла в даному процесі (x) при зміні температури на 1К.

Якщо кількість тепла залежить від характеру процесу, то й теплоємність теж залежить від нього.

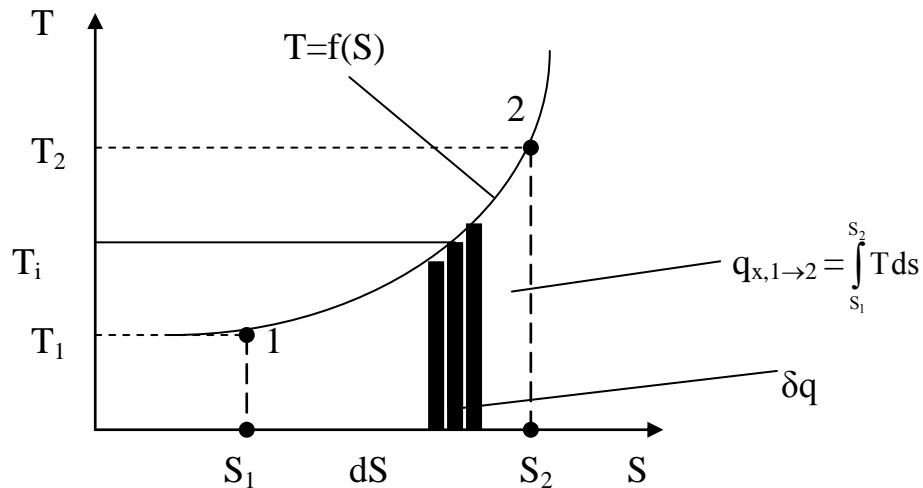


Рис. 2.1. Кількість тепла за T-s діаграмою.

Числові значення теплоємности знаходяться у певній залежності від характеру процесу і визначаються так:

за $T = \text{const}, dT = 0$ з (2.8) випливає, що

за $\delta Q_t > 0$, то $C_t \rightarrow +\infty$

за $\delta Q_t < 0$, то $C_t \rightarrow -\infty$;

за $\delta Q = 0$, $Q = 0$ і оборотнього процесу теплоємність $C_s = 0$.

Для термодинамічного процесу

$$Q_\Sigma = Q + Q_{\text{вн.}}$$

де Q_Σ – сумарне тепло;

Q – тепло, що підведене до тіла ззовні або відведене від тіла у зовнішнє середовище;

$Q_{\text{вн.}}$ – тепло, що пов'язано із необоротністю процесу.

Якщо адіабатний процес оборотній, то $Q = Q_{\text{вн.}} = 0$, $Q_\Sigma = 0$, тоді й $C_s = C_q = 0$; якщо адіабатний процес необоротній, то $Q = 0$, а $Q_{\text{вн.}} \neq 0$, тоді й $Q_\Sigma \neq 0$.

Для інших процесів:

якщо

$$\delta Q_x > 0, dT > 0, \text{ або}$$

$$\delta Q_x < 0, dT < 0, \text{ то теплоємність } C_x > 0;$$

а якщо

$$\delta Q_x > 0, dT < 0, \text{ або}$$

$$\delta Q_x < 0, dT > 0, \text{ то теплоємність } C_x < 0.$$

Таким чином, теплоємність приймає числові значення на всій числовій вісі [визначена на всьому числовому інтервалі $C_x (-\infty, +\infty)$].

Питома теплоємність. Теплоємність, що віднесена до одиниці кількості речовини носить назву питомої. Це вже є характеристика інтенсивних властивостей речовини, тобто величина питомої теплоємності не залежить від кількості речовини тіла. Відповідно розрізняють такі питомі теплоємності:

1. Масову (віднесену до 1 кг речовини)

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \left[\text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{К} \right], \quad (2.9)$$

де m – маса речовини.

Фізичний смисл масової теплоємності визначимо за умови, що $m = 1 \text{ кг}$, $dT = 1 \text{ К}$, то $C_x \equiv \delta Q_x$.

Масова теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що підводиться і поглинається 1 кг тіла і викликає зміну температури на 1 К.

2. Об'ємну (віднесену до 1 м^3 речовини)

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \left[\text{Дж} / \text{м}^3 \cdot \text{К} \right], \quad (2.10)$$

де V – об'єм тіла.

Величину об'єму тіла необхідно привести до нормальних фізичних умов ($t_n = 0^\circ \text{C}$; $p_n = 760 \text{ мм. рт. ст.}$): $V = V_n$, тоді

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_n dT} = \frac{\delta q'_x}{dT} \left[\text{Дж} / \text{м}_n^3 \cdot \text{К} \right]; \quad (2.11)$$

3. Мольну (віднесену до 1 моля речовини)

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \left[\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К} \right], \quad (2.12)$$

де n – кількість моль.

Між питомими теплоємностями існують певні співвідношення, які можна встановити за допомогою аналізу розмірностей. Наприклад, необхідно встановити співвідношення між масовою C_x , об'ємною C'_x і мольною $C_{\mu x}$ теплоємностями, взявши за ядро масову теплоємність C_x . Тобто, необхідно знайти множники у рівнянні:

$$C_x = \{ ? \} \cdot C'_x = \{ ? \} \cdot C_{\mu x} \quad (2.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

$$C_x \text{ [Дж/кг} \cdot \text{К]}; C'_x \text{ [Дж/м}^3 \cdot \text{К]}; C_{\mu x} \text{ [Дж/моль} \cdot \text{К]}.$$

Розмірности тотожні, якщо (згідно (2.13)):

$$[\text{Дж/кг} \cdot \text{К}] = \{[\text{м}^3/\text{кг}]\} [\text{Дж/м}^3 \cdot \text{К}] = \{[\text{моль/кг}]\} [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}].$$

Розпізнаємо образи величин, що в {?}, за їх розмірностями:

$$\{[\text{м}^3/\text{кг}]\} \Rightarrow \{v\} = \{1/\rho\} \text{ (де } v \text{ – питомий об'єм; } \rho \text{ – густина);}$$

$$\{[\text{моль/кг}]\} \Rightarrow \{1/\mu\} \text{ (де } \mu \text{ – молярна маса)}.$$

Тоді рівняння (2.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left(\frac{c'_x}{\rho} \right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x}. \quad (2.14)$$

2.1.3. Обчислення кількості енергії у формі тепла за істинною і середньою теплоємностями

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості тепла. З (2.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (2.15)$$

Для кінцевого процесу (x) сумарна кількість енергії у формі тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT, \quad (2.16)$$

де t – температура за шкалою Цельсія.

Якщо c_x не залежить від температури (рис. 2.2), то площа $F(t_1, 1, 2, t_2)$ чисельно дорівнює кількості тепла процесу (x):

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (2.17)$$

Що є, безумовно, ідеалізацією. У цьому випадку поняття істинної і середньої теплоємності співпадають.

Якщо c_x залежить від температури (рис. 2.3), то площа $F(t_1, 1, 2, t_2)$ чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла процесу (x):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT.$$

І для того, щоби обчислити цей інтеграл, необхідно мати аналітичний вираз $c_x = f(t)$.

Результати експерименту по визначенню теплоємності апроксимують многочленом k -го порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (2.18)$$

або
$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2} + b_{111} t^{-3} + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (2.19)$$

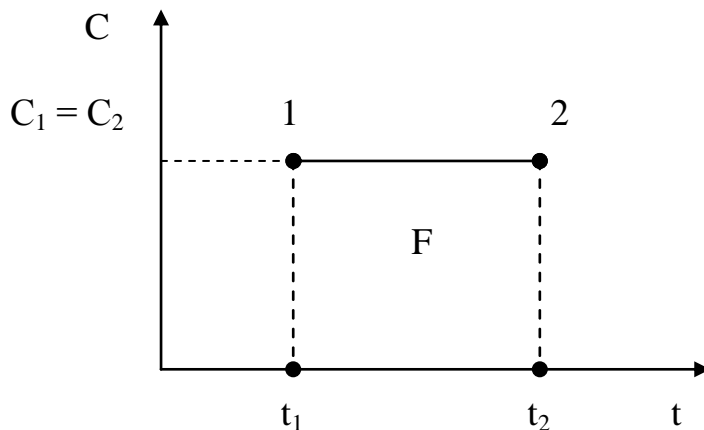


Рис.2.2. Залежність теплоємності від температури за $c(t) = \text{const}$.

де b_0, b_1, b_{11} – емпіричні коефіцієнти, які мають певні значення для даного інтервалу температур.

Часто достатньо наближення другого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (2.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}, \quad (2.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (2.22)$$

Для (2.22) b_0 і b_1 можна визначити графічно (рис. 2.3).

Кількість енергії у формі тепла, що витрачається на нагрів n моль речовини від t_1 до t_2 , визначається співвідношеннями:

з (2.20):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^3 - t_1^3) \right]; \quad (2.23)$$

з (2.21):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}) dT = n \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + b'_{11} \left(\frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2} \right) \right];$$

з (2.22):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) \right] \quad (2.24)$$

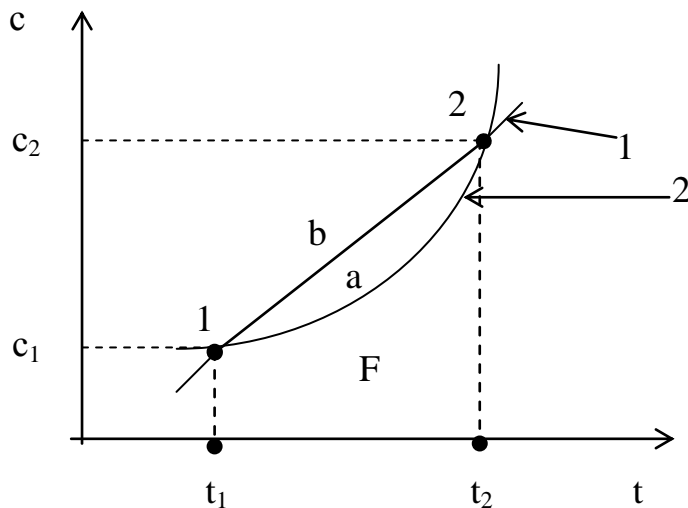


Рис. 2.3. Залежність теплоємності від температури за $c = \text{var} \neq \text{const}$:

1 – лінійна залежність; 2 – нелінійна залежність.

Але часто аналітичний вигляд функції $c_x = f(t)$ невідомий, тоді для обчислення кількості енергії у формі тепла користуються

означенням середньої теплоємності, яка визначена для кінцевого інтервалу температур (рис. 2.3):

$$c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (2.25)$$

Вираз (2.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (2.26)$$

Зауважимо, що питомі теплоємності (масова, об'ємна, мольна) визначені як для істинної, так і середньої теплоємностей.

Експериментально знайдені (або теоретично розраховані) величини середніх теплоємностей можуть бути зведені в таблиці (табульовані), але при цьому необхідний перебір всіх сполучень температур. Тому, під час табулювання необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад $t_0 = 0^\circ\text{C}$.

Знайдемо співвідношення істинної і середньої теплоємностей за допомогою рівнянь (2.16), (2.25), (2.26):

$$\begin{aligned} c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} &= \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{\int_0^{t_2} c_x dT - \int_0^{t_1} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} = \\ &= \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} t_2 - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Таким чином, рівняння (2.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь-якого інтервалу температур. Тоді, з (2.26) витікає розрахунок енергії у формі тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x, 1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1; \quad (2.28)$$

якщо $p = \text{const}$

$$q_{p, 1 \rightarrow 2} = C_{mp} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1, \quad (2.29)$$

якщо $v = \text{const}$

$$q_{v, 1 \rightarrow 2} = C_{mv} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mv} \Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1. \quad (2.30)$$

Якщо реперна (характеристична) температура $t_0 = 298 \text{ K}$ (точно $298,15 \text{ K}$), то

$$c_{mx} \Big|_{T_1}^{T_2} = c_{mx} \Big|_{298}^{T_2} \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - c_{mx} \Big|_{298}^{T_1} \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1};$$

$$q_{x, 1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{298}^{T_2} (T_2 - 298) - c_{mx} \Big|_{298}^{T_1} (T_1 - 298)$$

Якщо реперна температура є потрійна точка (а) (для води $t_a = 0,01^\circ \text{C}$), то

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} \cdot \frac{t_2 - t_a}{t_2 - t_1} - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} \cdot \frac{t_1 - t_a}{t_2 - t_1};$$

$$q_{x, 1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} (t_2 - t_a) - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} (t_1 - t_a).$$

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d \left[c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \right]}{dt}. \quad (2.31)$$

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

$$C_{\text{mt}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_p dt;$$

а) за інтерполяційним рівнянням

$$C_p = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3$$

$$\begin{aligned} C_{\text{mp}} \Big|_{t_1}^{t_2} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt = \\ &= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4}(t_2^4 - t_1^4) \right] = \\ &= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3}(t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{b_{111}}{4}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1)(t_2^2 + t_1^2) \right] = \\ &= b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^2 + t_1 t_2 + t_1^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2); \end{aligned}$$

б) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}$

$$C_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) - \frac{b_{11}}{t_1 t_2};$$

в) за інтерполяційним рівнянням

$$C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2$$

$$C_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2);$$

г) за інтерполяційним рівнянням

$$C_x = b_0 + b_1 t$$

$$C_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2).$$

Але обчислення кількості тепла з використанням середньої теплоємності має недоліки, так як кількість енергії у формі тепла і середня теплоємність залежать від інтервалу температур Δt та певної температурної ділянки визначення процесу (рис. 2.4):

- а) якщо $\Delta t_1 = \Delta t_2$, то $q_{x, 1 \rightarrow 2} < q_{x, 3 \rightarrow 4}$;
- б) якщо $\Delta t_1 < \Delta t_2$, то $q_{x, 1 \rightarrow 2} > q_{x, 3 \rightarrow 4}$.

2.1.4. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано на рис. 2.3 в координатах $c-t$ [тут площа $F(t_1, 1, a, 2, t_2)$

$= \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x, 1 \rightarrow 2} \approx F(t_1, 1, b, 2, t_2) = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)$], а на рис. 2.5 в координатах $q-t$.

У зв'язку із нелінійною залежністю $C=f(t)$ крива $q=g(t)$ не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис. 2.5 може бути пояснена як $\text{tg } \beta$ між січною, що проходить через точки 1 і 2, та віссю абсцис, а істинні теплоємності при t_1 і t_2 —як $\text{tg } \alpha_1$ і $\text{tg } \alpha_2$ між відповідними дотичними та віссю абсцис.

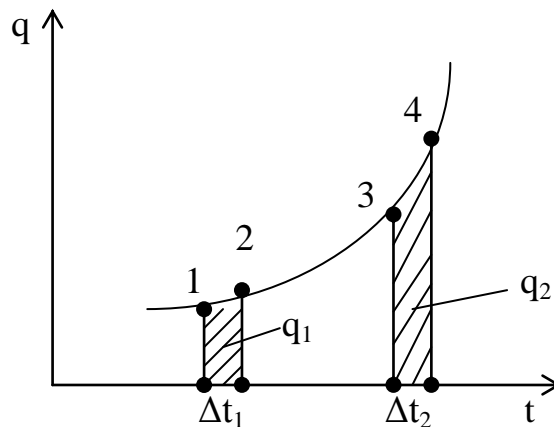


Рис. 2.4. Залежність кількості енергії у формі тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

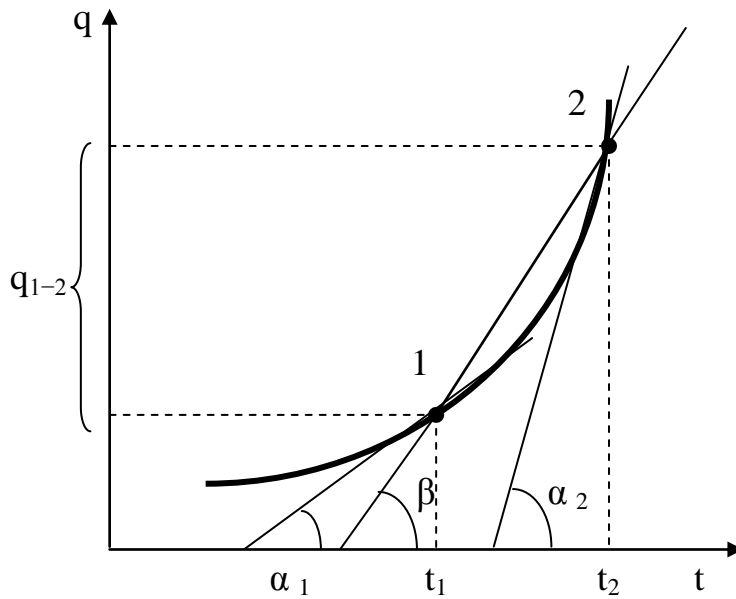


Рис. 2.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах q - t .

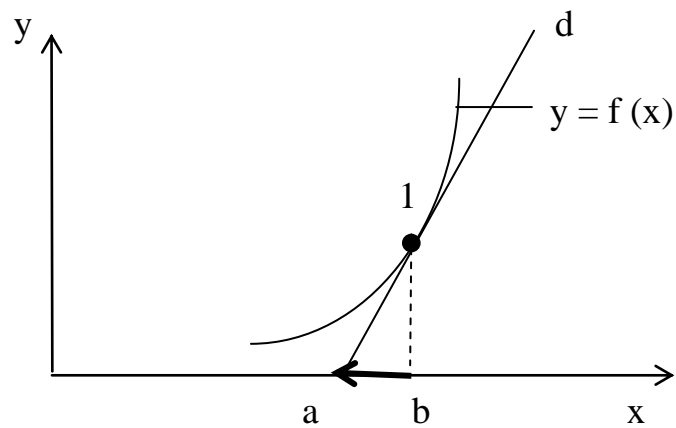


Рис. 2.6. Визначення піддотичної до кривої $y = f(x)$ в точці 1:

ad – дотична, **ba** – піддотична.

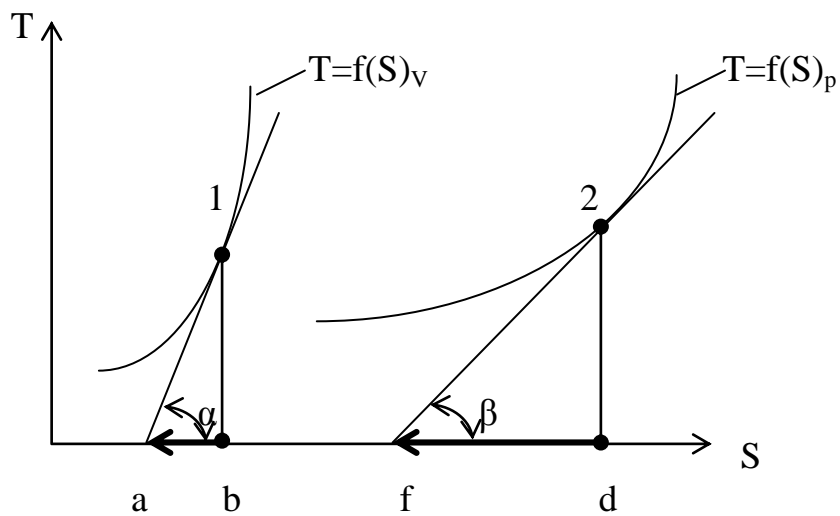


Рис. 2.7. Геометричні образи ізохорної ($|ba|$) та ізобарної ($|df|$) теплоємностей.

2.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

2.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

Визначимо геометричний образ теплоємності в T-S координатах. З математичного аналізу відомо, що піддотичною до кривої $y = f(x)$ у точці 1 є направлений відрізок ba (рис. 2.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

$$|\overrightarrow{ba}| = \left| -\frac{y(x_1)}{y'(x_1)} \right| = \frac{y(x_1)}{y'(x_1)}.$$

Це визначення прикладемо до T-s діаграми процесів $v = \text{const}$ і $p = \text{const}$ (рис. 2.7).

З рис. 2.7 видно, що піддотична ba до кривої $T=f(S)_v$ для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|\overline{ba}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v} = \frac{T}{\text{tg}\alpha} = \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = C_v,$$

а піддотична df до кривої $T=f(S)_p$ для ізобарного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|\overline{df}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} = \frac{T}{\text{tg}\beta} = \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = C_p.$$

Таким чином, теплоємність процесу на T-S діаграмі графічно визначається абсолютною величиною піддотичної до лінії процесу. З'ясуємо взаємне розташування на T-S діаграмі ізохори та ізобари, які проходять через точки 2 або 1 відповідно (рис. 2.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v} = \text{tg}\alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = \text{tg}\beta;$$

Так як $C_p > C_v$, то $T/C_p < T/C_v$, тоді й $\text{tg}\beta < \text{tg}\alpha$, відповідно $\beta < \alpha$, (для $p = \text{const}$ і $v = \text{const}$ відповідно при решта рівних умовах).

Звідси випливає, що на T-S діаграмі ізохора проходить більш стрімко, ніж ізобара.

Коли дотична до лінії процесу на T-S діаграмі утворює з віссю абсцис (ентропії) гострий кут, то теплоємність в даному процесі $C > 0$, а якщо тупий кут, то $C < 0$. Для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$) $C_t \rightarrow \pm \infty$, тоді $\text{tg } \alpha = T/C_t \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0 \dots \text{ }^\circ$; для адіабатного процесу ($q = 0$) $C_s \rightarrow 0$, тоді $\text{tg } \alpha = T/C_s \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 90 \dots \text{ }^\circ$.

Таким чином, кутовий коефіцієнт кривої процесу на T-S діаграмі визначається величиною теплоємності цього процесу: у даній точці крива процесу проходить тим стрімко, чим менша теплоємність.

2.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

2.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу

1. Ізохорна та ізобарна теплоємності

Для ідеального газу $h=f(T)$, $u=f(T)$, $c=f(x, T, N)$, де N – атомність газу:

а) із першої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta q = du + p dv \quad (2.32)$$

для ізохорного процесу ($v=\text{const}$, $dv=0$) витікає, що

$$\delta q_v = du \quad (2.33)$$

і далі:

$$\frac{\delta q_v}{dT} = c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Для ідеального газу

$$c_v = \frac{du}{dT}. \quad (2.34)$$

Звідки ізохорна теплоємність c_v характеризує темп зростання внутрішньої енергії під час підвищення температури:

$$\delta q_V = c_V dT = du; \quad (2.35)$$

$$du = c_V dT; \quad (2.36)$$

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - v dp \quad (2.37)$$

для ізобарного процесу $p = \text{const}$ ($dp = 0$) витікає, що

$$\delta q_P = dh$$

і далі:

$$\frac{\delta q_P}{dT} = c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P. \quad (2.38)$$

Для ідеального газу:

$$c_P = \frac{dh}{dT}.$$

Звідки ізобарна теплоємність c_P характеризує темп зростання ентальпії під час підвищення температури:

$$\delta q_P = c_P dT = dh; \quad (2.39)$$

$$dh = c_P dT; \quad (2.40)$$

2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

Розглянемо співвідношення (визначення ентальпії) для $m=1$ кг газу:

$$h = u + pv \quad (2.41)$$

$$dh = du + d(pv) \quad (2.42)$$

Продиференціюємо рівняння (2.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \quad (2.43)$$

Для ідеального газу

$\frac{dh}{dT} = c_p$, $\frac{du}{dT} = c_v$, а з рівняння Карно-Клапейрона $pv=RT$ (де R – питома газова стала),

$$\frac{d(pv)}{dT} = R,$$

тоді $c_p = c_v + R$,

або $c_p - c_v = R$. (2.44)

Співвідношення (2.44) носить назву *рівняння Майєра* (1842р.).

Рівняння (2.44) отримано для масових теплоємностей і $m=1$ кг. Для m кг газу (2.44) має вигляд:

$$mc_p - mc_v = mR,$$

$$\text{або } C_p - C_v = mR. \quad (2.45)$$

За допомогою аналізу розмірностей можна знайти форму запису рівняння Майєра (2.44):

а) для об'ємних теплоємностей, виходячи з того, що $c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, $c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, $R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, то

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right].$$

Розмірність $[\text{кг}/\text{м}^3]$ відповідає густині газу $\rho=1/v$ (де $v=1/\rho$ $[\text{м}^3/\text{кг}]$), тоді рівняння (2.44) необхідно помножити на ρ або $1/\rho$:

$$\rho \cdot c_p - \rho \cdot c_v = \rho R;$$

$$\rho \cdot c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c'_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right];$$

$$\rho \cdot c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c'_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right];$$

$R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ – питома газова стала, $\rho \cdot R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$, то

$$C_p' - C_v' = \rho R, \quad (2.46)$$

або

$$\frac{1}{\nu} c_p - \frac{1}{\nu} c_v = \frac{1}{\nu} R;$$

$$C_p' - C_v' = \frac{1}{\nu} R, \quad (2.47)$$

де C_p' , C_v' – об'ємні ізобарна та ізохорна теплоємності, відповідно.

б) для мольних теплоємностей, виходячи з того, що

$$[\text{Дж/кг}\cdot\text{К}] \cdot [\text{кг/моль}] \equiv [\text{Дж/моль}\cdot\text{К}].$$

Розмірність $[\text{кг/моль}]$ відповідає молярній масі μ , тоді рівняння (2.44) необхідно множити на μ :

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R, \text{ де:}$$

$\mu c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = c_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right]$ – мольна ізобарна теплоємність;

$\mu c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = c_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right]$ – мольна ізохорна теплоємність;

$\mu R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = R_\mu \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right]$ – універсальна газова стала, тоді:

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_\mu \quad (2.48)$$

3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

Для $p=\text{const}$, $n=1$ моль і $dT=1\text{К}$:

$c_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right]$ чисельно буде дорівнювати $\delta Q_p[\text{Дж}]$;

$C_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$ чисельно буде дорівнювати $\delta Q_v [\text{Дж}]$;

$R_{\mu} = \frac{pdV_{\mu}}{dT} = \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$ чисельно дорівнює $\delta L_p [\text{Дж}]$.

Врахуємо, що $C_{\mu v} = \frac{dU_{\mu}}{dT}$, а для 1 моля і $dT=1\text{К}$ $C_{\mu v}$ чисельно буде дорівнювати dU , тоді $\delta Q_p = dU + \delta L_p$, тобто рівняння Майєра є частинним випадком першого начала термодинаміки для ізобарного процесу, 1 моля ідеального газу, при зміні його температури на 1К в цьому процесі.

4. Дамо відповідь на питання: чому для ідеального газу ізобарна теплоємність більша ізохорної? Виходячи з того, що рівняння Майєра:

$$C_p - C_v = R$$

а) для ізобарного процесу $p=\text{const}$, $m=1\text{кг}$ і $dT=1\text{К}$ можна ізобарну теплоємність записати через форми енергії теплоти і роботи:

$$C_p \equiv \delta Q_p = dU + \delta L_p; \quad (2.49)$$

б) для $v=\text{const}$, $m=1\text{кг}$ і $dT=1\text{К}$:

$$\delta L_v = pdV = 0,$$

то ізохорна теплоємність:

$$C_v \equiv \delta Q_v = dU. \quad (2.50)$$

З аналізу рівнянь (2.49) і (2.50) випливає висновок, що для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізобарному процесі необхідно підвести δQ_p тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU (що відповідає $dT=1\text{К}$) і виконанню роботи розширення δL_p , а для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізохорному процесі

необхідно підвести δQ_V тепла, яке витрачається лише на ту величину збільшення внутрішньої енергії (що відповідає $dT=1K$), при цьому термодинамічна робота не виконується, тому $\delta Q_p > \delta Q_V$, звідки $C_p > C_V$.

5. Коефіцієнт Пуассона та співвідношення між термічними параметрами термодинамічного стану. Співвідношення $k = \frac{C_p}{C_V}$ отримало назву *коефіцієнта Пуассона*. Так як $dU = C_V dT$, $dH = C_p dT$, то $k = \frac{dH}{dU}$.

У теорії ідеальних газів для оборотнього адіабатного процесу цей коефіцієнт є показником ізоентропи – показником оборотньої адіабати

$$pV^k = \text{const.} \quad (2.51)$$

Для оборотнього адіабатного процесу ідеального газу справедливі співвідношення між термічними параметрами p, V, T :

$$a) p_1 V_1^k = \text{const}; p_2 V_2^k = \text{const};$$

$$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k = \text{const, звідки:}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^k; \quad (2.52)$$

б) для ідеального газу з рівняння $C_p - C_V = R$ витікає:

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = k - 1. \quad (2.53)$$

Так як $C_p > C_V$, то $k > 1$:

$$k = \frac{C_p}{C_V} = \frac{R + C_V}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}. \quad (2.54)$$

З рівняння (2.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише C_V , яка збільшується із зростанням

температури, впливає, що значення κ зменшується із зростанням температури:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (2.55)$$

З (2.54), (2.55) випливає, що

$$C_v = \frac{R}{\kappa - 1}; \quad (2.56)$$

$$C_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R. \quad (2.57)$$

в) з рівняння першої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу витікає:

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + \frac{V p dV}{V} = C_v dT + R T \frac{dV}{V}. \quad (2.58)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (2.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.59)$$

Після інтегрування рівняння (2.59) за умови, що $C_v = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (2.60)$$

Отримаємо

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (2.61)$$

З (2.56)

$$\frac{R}{C_v} = \kappa - 1,$$

то

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}, \quad (2.62)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}. \quad (2.63)$$

г) З рівняння другої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу витікає:

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - \frac{pVdp}{p} = C_p dT - RT \frac{dp}{p}. \quad (2.64)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (2.64) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_p} \cdot \frac{dp}{p} = 0. \quad (2.65)$$

Після інтегрування рівняння (2.65) за умови, що $C_p = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}, \quad (2.66)$$

отримаємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.67)$$

З (2.67) маємо:

$$\frac{R}{C_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa},$$

то

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (2.68)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (2.69)$$

6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна робота

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad (2.70)$$

$$\delta Q = dH - V dp, \quad (2.71)$$

для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ запишемо:

$$dU = - p dV; \quad (2.72)$$

$$dH = V dp. \quad (2.73)$$

Так як
$$C_V = \frac{dU}{dT}; \quad C_P = \frac{dH}{dT}, \quad (2.74)$$

то
$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{dH}{dU} = - \frac{V dp}{p dV}. \quad (2.75)$$

З рівняння (2.75) отримаємо рівняння:

$$\kappa p dV + V dp = 0. \quad (2.76)$$

Відомо, що $d(pV) = p dV + V dp. \quad (2.77)$

З (2.77) витікає:
$$V dp = d(pV) - p dV. \quad (2.78)$$

Внесемо (2.78) в (2.76), отримаємо:

$$\kappa p dV + d(pV) - p dV = 0; \quad (2.79)$$

$$d(pV) + p dV(\kappa - 1) = 0; \quad (2.80)$$

$$p dV = - \frac{d(pV)}{\kappa - 1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_1^2 \frac{d(pV)}{1 - \kappa}. \quad (2.81)$$

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$$L_{X,1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (2.82)$$

Рівняння (2.77) запишемо так:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (2.83)$$

Внесемо (2.83) в (2.76):

$$\kappa[d(pV) - Vdp] + Vdp = 0; \quad (2.84)$$

$$\kappa d(pV) - (\kappa - 1)Vdp = 0; \quad (2.85)$$

$$Vdp = \frac{\kappa}{\kappa - 1} d(pV) \Rightarrow - \int_{p_1}^{p_2} Vdp = - \frac{\kappa}{\kappa - 1} \int_1^2 d(pV).$$

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

$$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{\text{еф.},1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (2.86)$$

Ці та інші співвідношення між термічними параметрами стану в адіабатному процесі справедливі для ідеального газу і сталій теплоємності $C(T) = \text{const}$. При цьому приймається, що показник адіабати κ не залежить від температури.

Якщо теплоємності C_p і C_v (тоді і показник адіабати) залежать від температури, то наведені співвідношення вимагають уточнення.

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

$$C_v = b_{0v} + b_1 T; \quad (2.87)$$

$$C_p = b_{0p} + b_1 T. \quad (2.88)$$

І нехай при цьому

$$\frac{b_{0p}}{b_{0v}} = \kappa' \quad (2.89)$$

коефіцієнт, який залежить від температури;

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa'(T) = \frac{b_{0p} + b_1 T}{b_{0v} + b_1 T} - \text{коефіцієнт адіабати}; \quad (2.90)$$

$$R = b_{0P} - b_{0V} = b_{0V}(\kappa' - 1). \quad (2.91)$$

Звідки

$$\frac{R}{C_V} = \frac{b_{0V}(\kappa' - 1)}{b_{0V} + b_1 T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T}. \quad (2.92)$$

У рівняння адіабати (2.59) підставимо вираз (2.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (2.93)$$

$$\frac{dT}{T} \left(1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T \right) + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0V}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.94)$$

Після інтегрування отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0V}} T + (\kappa' - 1) \ln V = \text{const}'; \quad (2.95)$$

$$\ln T + \ln \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) + \ln V^{\kappa' - 1} = \text{const}'; \quad (2.96)$$

$$\ln\left(T \cdot \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) \cdot V^{\kappa' - 1}\right) = \ln \text{const}'; \quad (2.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left(\frac{b_1 T}{b_{0V}}\right) = \text{const}. \quad (2.98)$$

Звідки

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V}}(T_2 - T_1)\right]. \quad (2.99)$$

Так як $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$, то з рівняння (2.98) отримаємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{K'} \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V}R}(p_2V_2 - p_1V_1)\right]. \quad (2.100)$$

2.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (2.101)$$

$$h = \varphi(T, p); \quad (2.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{ властивостей газу}). \quad (2.103)$$

Для даного процесу x і даного газу (N):

$$c = c_K(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (2.104)$$

де c_K – кінетична частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною температури (частина теплоємності, що відноситься до ідеального газу);

c_n – потенціальна частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною об'єму або тиску.

1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (2.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q_x = du + p dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p dv. \quad (2.106)$$

Теплоємність у процесі:

$$c_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (2.107)$$

При $v = \text{const}$ рівняння (2.107) набуде вигляду:

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (2.108)$$

При $p = \text{const}$ рівняння (2.107) набуде вигляду:

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (2.109)$$

Виходячи з того, що $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$,

а при $p = \text{const}$
$$R = \frac{p dv}{dT}, \quad (2.110)$$

вираз (2.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v = R + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (2.111)$$

де останній член є потенціальна частина внутрішньої енергії неідеального газу. Фактично отримано нерівність Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v > R. \quad (2.112)$$

2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - v dp, \quad (2.114)$$

витікає
$$\delta q_x = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp - v dp. \quad (2.115)$$

Теплоємність в термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT} . \quad (2.116)$$

При $p=\text{const}$ рівняння (2.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p . \quad (2.117)$$

При $v=\text{const}$ рівняння (2.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT} . \quad (2.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p , \quad (2.119)$$

вираз (2.118) набуде вигляду

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT} . \quad (2.120)$$

3. Якщо $p=\text{const}$, $m=1\text{кг}$, $dT=1\text{К}$, то рівняння (2.111) еквівалентне:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V \text{ чи } \Delta p) + \delta L(\Delta V) + \delta L^* , \quad (2.121)$$

де δL – термодинамічна робота, яка пов'язана зі зміною об'єму;

δL^* – робота, яка пов'язана з подоланням опору необоротних процесів – внутрішнього і зовнішнього тертя, завихрювання, дифузії, розпаду асоціатів, розриву міжмолекулярних зв'язків, фазових перетворень, хемічних реакцій тощо.

Те ж саме для $V=\text{const}$, $m=1\text{кг}$, $dT=1\text{К}$:

$$\delta Q_v = dU(\Delta T) . \quad (2.122)$$

Порівняння рівнянь (2.121) і (2.122) приводить до висновків, що для неідеальних газів $\delta Q_p \gg \delta Q_v$, то і $C_p \gg C_v$.

4. Для неідеального газу, що підпорядковується рівнянню ван дер Валса

$$\left(p + \frac{a}{V}\right)(V - b) = RT; \quad (2.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b}; \quad (2.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{C_v V^2} < 0. \quad (2.125)$$

5. Для фотонного газу $C_v = 4aT^3V$.

2.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу

Із співвідношенням $\frac{C_p}{C_v}$ пов'язане співвідношення $\frac{K_s}{K_T}$, де коефіцієнт адіабатної стискуваності:

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s, \quad (2.126)$$

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.127)$$

Так як $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s < 0; \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, то $K_s, K_T > 0$.

$$(2.128)$$

У рівняння адіабати

$$d\Gamma + \frac{\kappa - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial \Gamma}\right)_p} dV = 0 \quad (2.129)$$

підставимо вираз

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_P dV, \quad (2.130)$$

отримаємо

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_P dV + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_P dV = 0; \quad (2.131)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_P dV = 0. \quad (2.132)$$

Продиференціюємо рівняння (2.132) за dV при $S = \text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \kappa \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_P = 0. \quad (2.133)$$

Звідки
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \Gamma}\right)_P \right]. \quad (2.134)$$

За допомогою рівняння

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_X \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_Y = -1 \quad (2.135)$$

запишемо для змінних $x=V$, $y=p$, $z=\Gamma$ добуток частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \Gamma}\right)_P = -1. \quad (2.136)$$

Подамо (2.136) у вигляді:

$$\left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial \Gamma}\right)_P \right] = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.137)$$

і підставимо вираз (2.137) в рівняння (2.134), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.138)$$

Звідки

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{k}; \quad (2.139)$$

$$\frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{k}. \quad (2.140)$$

Враховуючи рівняння (2.126) і (2.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{k}. \quad (2.141)$$

Звідки

$$K_S = \frac{1}{k} K_T = \frac{C_V}{C_P} K_T. \quad (2.142)$$

2.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу

З рівняння

$$\delta q = du + \delta l \quad (2.143)$$

для політропного кінцевого процесу 1→2 витікає (після інтегрування):

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2}. \quad (2.144)$$

Відомо, що $du = c_v dT$, або в інтегральній формі (при $c_v = \text{const}$)

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1), \quad (2.145)$$

то робота в політропному процесі

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2). \quad (2.146)$$

Тоді (2.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2) = \left(\frac{R}{n-1} - c_v \right) (T_1 - T_2), \quad (2.147)$$

де n – показник політропи. Коли $n(T) = \text{const}$ (випадок сталої c_n) і можливість інтегрування рівняння $p v^n = \text{const}$.

Врахуємо в (2.147) такі співвідношення:

$$C_p - C_v = R; \quad k = \frac{C_p}{C_v} - \text{показник ізоентропи (оборотньої}$$

адіабати), коли $K(T) = \text{const}$ (випадок C_v сталої теплоємності) і можливістю інтегрування рівняння $p v^k = \text{const}$.

$$\text{Тоді} \quad q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left(\frac{\frac{C_p}{C_v} - n}{n-1} \right) (T_1 - T_2) = C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1). \quad (2.148)$$

Із визначення теплоємності $C_n = \frac{\delta q_n}{dT}$ маємо:

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right), \quad (2.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (2.150)$$

де n – показник політропи $p v^n = \text{const}$;

k – показник адіабати $p v^k = \text{const}$.

Як видно з (2.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи ($-\infty < n < +\infty$) та адіабати для даного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (2.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

1) для групи політропних процесів розширення рівняння (2.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}}, \quad (2.151)$$

а) при $n \rightarrow \pm\infty$, $\frac{k}{n} \rightarrow 0$, $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, тоді

$$C_n = C_v. \quad (2.152)$$

З рівняння $p v^n = \text{const}$, після перетворення $\sqrt[n]{p v^n} = \sqrt[n]{\text{const}}$, отримаємо

$p^{1/n} v = \text{const}'$; при $n \rightarrow \pm\infty$ $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, $p^0 = 1$, маємо ізохору $v = \text{const}'$.

$$\text{З } p v = R T \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \text{const},$$

$$\frac{P}{T} = \text{const}. \quad (2.153)$$

Для політропного процесу з показником $n \rightarrow \pm\infty$ політропна теплоємність дорівнює ізохорній ($C_n = C_v$);

б) при $n < 0$, $C_v < C_n < C_p$;

в) з рівняння (2.150) при $n = 0$, $C_n = C_v \cdot k$, а коефіцієнт Пуассона $k = \frac{C_p}{C_v}$, то $C_n = C_p$. (2.154)

З рівняння $p v^n = \text{const}$, $v^0 = 1$, $p = \text{const}$, $\frac{v}{T} = \text{const}$.

Для політропного процесу з показником політропи $n = 0$ політропна теплоємність дорівнює ізобарній ($C_n = C_p$);

г) при $0 < n < 1$, $C_n > C_p$; (2.155)

г) при $n < 1, C_n > C_v$ (2.156)

(I група політропних процесів розширення зображена на рис. 2.8);

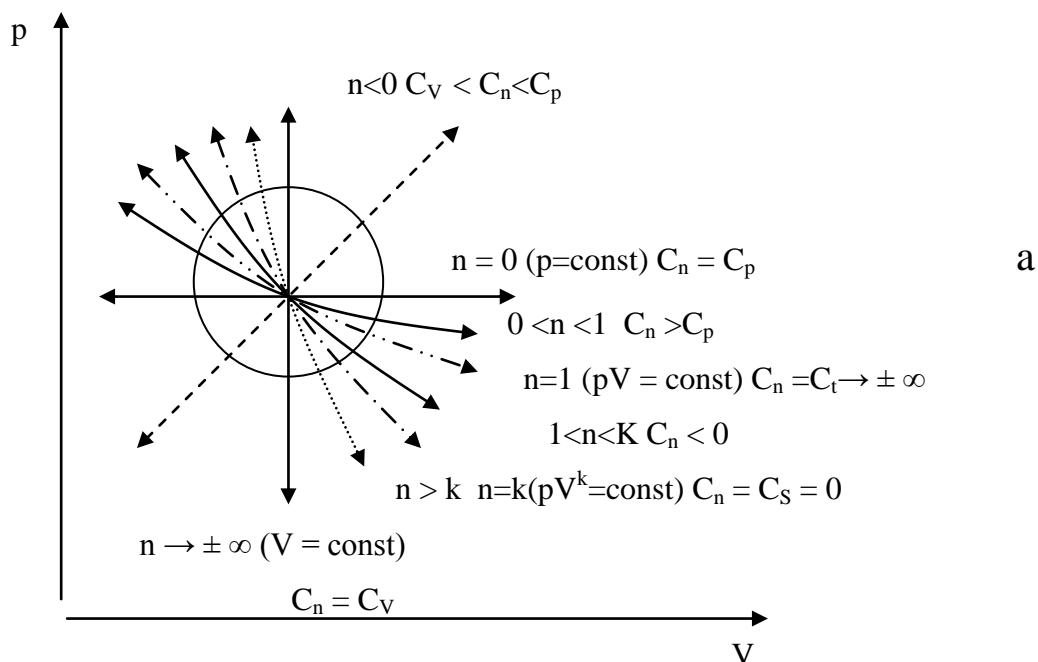
д) при $n = 1$ знаменник рівняння (2.150) $(n - 1) = 0$,

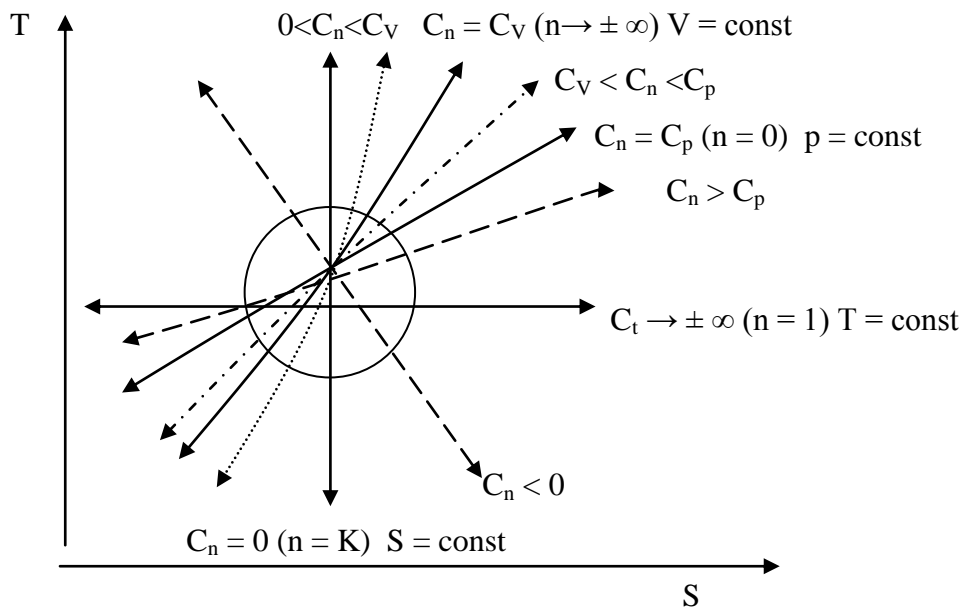
то $C_n = C_T \rightarrow \pm\infty, pV^1 = pV = \text{const}, T = \text{const}$. (2.157)

Для політропного процесу з показником політропи $n = 1$ політропна теплоємність є ізотермна;

е) при $1 < n < k, C_n < 0$ (II група політропних процесів розширення); у цих процесах розширення газ виконує роботу, яка перевищує ту кількість тепла, що підводиться до газу в процесі розширення. Решту енергії на виконання роботи витрачається за рахунок частини внутрішньої енергії, що веде до зниження температури газу. Тобто є випадок, коли тепло до системи підводиться, але температура системи зменшується:

$$C_n = \frac{\delta q_n > 0}{dT < 0}, \text{ то } C_n < 0. \quad (2.158)$$





б

Рис. 2.8. Політропні процеси, які зображені в p-v (а) і T-s (б) координатах.

є) при $n = k, C_n = C_s = 0.$ (2.159)

$p v^n = p v^k = \text{const}$ – це рівняння адиабати, то для політропного процесу з показником політропи $n = k$ політропна теплоємність дорівнює оборотній адиабатній (ізоентропній) теплоємності;

ж) при $n > k, 0 < C_n < C_v$ (2.160)

(III група політропних процесів розширення);

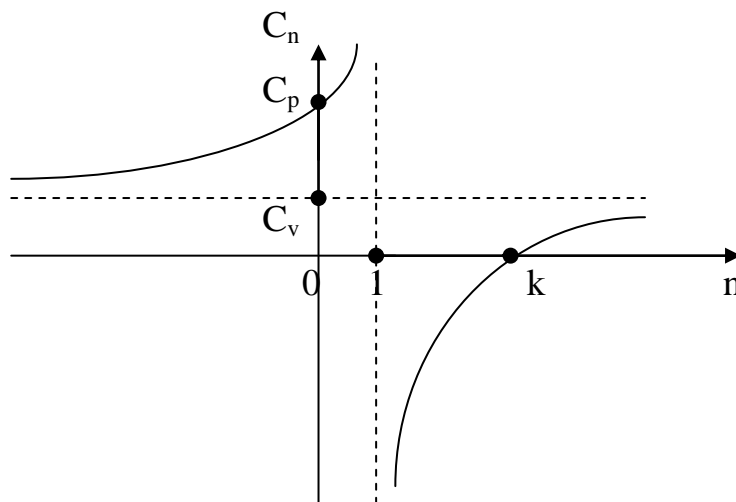


Рис. 2.9. Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n .

$$\text{з) далі} \quad n \rightarrow \pm\infty, C_n = C_v \text{ і т.і.} \quad (2.161)$$

Далі попередній зміст повторюється для груп політропних процесів стискання (рис. 2.8).

Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n зображена на рис. 2.9.

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad & -\infty < n < 1, C_n \geq 0; \\ & k < n < \infty; \\ & 1 < n < k, C_n \leq 0. \end{aligned} \quad (2.162)$$

2.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

$$\delta Q_x = T dS; \quad C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}, \quad (2.163)$$

запишемо, що

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (2.164)$$

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва

$$\text{для ідеального газу} \quad c_p - c_v = R$$

$$\text{для реального газу} \quad c_p - c_v > R.$$

1. Для ізобарної теплоємності ($p = \text{const}$)

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (2.165)$$

Разом з тим з першого і другого начал термодинаміки та визначення ентальпії:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad T dS = dU + p dV; \quad (2.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + p dV) + V dp, \quad (2.167)$$

отримаємо

$$dH = T dS + V dp; \quad (2.168)$$

для $p = \text{const}$

$$dH = TdS = \delta Q_p; \quad (2.169)$$

Звідки

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (2.170)$$

2. Для ізохорної теплоємності ($V = \text{const}$)

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (2.171)$$

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (2.172)$$

для $V = \text{const}$

$$TdS = dU = \delta Q_p; \quad (2.173)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (2.174)$$

3. Диференціюючи рівняння $H = U + pV$ за температурою при $p = \text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.175)$$

4. З математичного аналізу відомо, що повний диференціал функції кількох незалежних змінних $z = f(x, y, w, \dots)$:

$$dz \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{y,w,\dots} \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x,w,\dots} \cdot dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w} \right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (2.176)$$

Частіше в хімічній термодинаміці розглядають функції двох незалежних змінних $z = (x, y)$, то їх повний диференціал становить:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.177)$$

Для випадку, коли $z = \text{const}$, $dz = 0$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0. \quad (2.178)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0 \quad (1.179)$$

або

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \quad (2.180)$$

Тут, вираз (1.180) отримано для $z = f(x, y)$, аналогічно можна отримати вирази і для $x = \varphi(y, z)$, і для $y = \psi(x, z)$.

Так,

а) для величин $z = p$, $x = v$, $y = T$ ($p = f(v, T)$) рівняння (2.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (2.181)$$

б) для величин $z = p$, $x = S$, $y = T$ ($p = \varphi(S, T)$) рівняння (2.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (2.182)$$

в) для величин $z = H$, $x = T$, $y = U$ ($H = \psi(T, U)$) рівняння (2.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (2.183)$$

Диференціюючи (2.177) за x при умові сталого певного параметру стану ξ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\xi}; \quad (2.184)$$

5. Повернемося до рівняння (2.175), щоб, використовуючи (2.184), перейти від $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ до $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, враховуючи, що $z=U$, $x=T$, $y=V$, $\xi=p$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.185)$$

З рівняння

$$dU = \delta Q - p dV \quad (2.186)$$

і далі $dU = T dS - p dV, \quad (2.187)$

диференціюючи рівняння (2.187) за V , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (2.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла вираз (2.62)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.189)$$

в рівняння (2.188), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.190)$$

і, підставляючи (2.190) в (2.185) і враховуючи вираз (2.174), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.191)$$

Підставляючи (2.191) в (2.175) і враховуючи вираз (2.170), отримуємо $c = f(p, V)$:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.192)$$

За допомогою рівняння (2.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (2.193)$$

рівняння (2.193) підставимо в (2.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.194)$$

За допомогою (2.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2.195)$$

рівняння (2.195) підставимо в (2.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (2.196)$$

6. Рівняння

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.197)$$

перетворимо таким чином:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.198)$$

У (2.198) внесемо рівняння Максвелла (2.51) $\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ у вигляді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S, \quad (2.199)$$

отримаємо:

$$C_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.200)$$

7. Рівняння

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.201)$$

перетворимо таким чином:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.202)$$

У (2.202) внесемо рівняння Максвелла (2.55) $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$

у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (2.203)$$

тоді отримаємо:

$$C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.204)$$

8. Отримаємо співвідношення $\frac{C_p}{C_v}$, використовуючи
рівняння (2.200) і (2.204):

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}. \quad (2.205)$$

Так як $\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_S = 1$, використовуючи рівняння (2.181)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (2.206)$$

у вигляді:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (2.207)$$

отримаємо (2.205) у такому вигляді:

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.208)$$

З рівняння (2.208) випливає, що коефіцієнт адиабати k та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнює співвідношенню ізотермного (2.127) та адиабатного (2.126) коефіцієнтів стискування:

$$k = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (2.209)$$

що співпадає з (2.141).

2.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму

1. Залежність C_P від p . $\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T$ при $T = \text{const}$, знаходимо так.

Рівняння (2.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.210)$$

продиференціюємо за температурою при $p = \text{const}$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (2.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \right]_T. \quad (2.212)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$, можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (2.213)$$

Для ідеального газу, що підпорядкований рівнянню Карно-Клапейрона $pv=RT$, перша похідна при $p = \text{const}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$,

то друга похідна $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$, тому з рівняння (2.213) витікає, що

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (2.214)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

2. Залежність C_p від V . $\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T$ при $T = \text{const}$, знаходимо з рівняння (2.213) так:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \quad (2.215)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (2.216)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$, а $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$, то рівняння (2.216) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.217)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

3. Залежність C_v від V . $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ при $T = \text{const}$, знаходимо так.

Рівняння (2.66)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.218)$$

продиференціюємо за температурою при $V = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (2.219)$$

і далі

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T, \quad (2.220)$$

враховуючи, що $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$, можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \quad (2.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (2.222)$$

тому
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.223)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

4. Залежність C_V від p . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_V$ при $T = \text{const}$, знаходимо з рівняння (2.221) так:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (2.224)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (2.225)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.226)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}$, а $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$, то рівняння (2.226) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (2.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

2.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії

1. Якщо $S=S(T, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2.228)$$

З рівняння

$$\delta Q_V = C_V dT = T dS_V \quad (2.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (2.228):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (2.230)$$

Рівняння (2.230) характеризує зміну ентропії при ізохорній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (2.228) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ використаємо співвідношення (2.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (2.231)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (2.232)$$

Враховуючи, що $dU=TdS-pdV$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (2.233)$$

Вираз (2.233) підставимо у (2.232), дістанемо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.234)$$

Рівняння (2.234) характеризує зміну ентропії під час ізотермного розширення або стискування при певному співвідношенні основних параметрів p , v , T .

Підставимо у рівняння (2.228) вирази (2.230) і (2.234), отримаємо:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (2.235)$$

що відбиває залежність $S=S(T, V)$.

2. Якщо $S=S(T, p)$, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS_p \quad (2.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (2.236):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (2.238)$$

Рівняння (2.238) характеризує зміну ентропії при ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (2.236) $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ використаємо співвідношення (2.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = -1. \quad (2.239)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (2.240)$$

Враховуючи, що $dH = TdS + Vdp$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (2.241)$$

Вираз (2.241) підставимо у (2.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.242)$$

Рівняння (2.242) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів p , v , T .

Підставимо у рівняння (2.236) вирази (2.238) і (2.242), отримаємо:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (2.243)$$

що відбиває залежність $S = S(T, p)$.

3. Якщо $S = S(p, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \quad (2.244)$$

Виходячи з визначення ентропії:

$$dS = \frac{\delta Q_x}{T} = \frac{C_x dT}{T},$$

$$dS_v = \frac{\delta Q_v}{T} = \frac{C_v dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (2.245)$$

Аналогічно

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \quad (2.246)$$

Після підстановки (2.245) і (2.246) в (2.244), отримаємо:

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV, \quad (2.247)$$

що відбиває залежність $S = S(p, V)$.

2.8. Температурне поле

Теплопровідність обумовлена рухом мікрочастинок речовини. Явище теплопровідності є процесом розповсюдження енергії у формі тепла (шляхом тепла) під час безпосереднього ефективного стикання окремих частин тіла, окремих тіл, частинок тіла або тіл за наявності різниці температур між ними.

При цьому механізм переносу енергії у формі тепла здійснюється:

- у газах – шляхом дифузії молекул, атомів, йонів та інших частинок;
- у рідинах та твердих тілах-діелектриках – шляхом пружних коливань;
- у твердих тілах-провідниках електрики переважно шляхом дифузії вільних електронів та, у меншій мірі, шляхом пружних коливань вузлів або цілих площин кристалічної ґратки.

У рідинах і газах, на відміну від твердих тіл, винятково «чиста» теплопровідність може бути реалізована, якщо буде виключений механізм переносу тепла конвекцією. Винятково «чиста» теплопровідність зустрічається в металах з високим ступенем бездефектності (фізичною моделлю може бути метал з ідеальною ґраткою) [79].

В щільних газах і рідинах середня відстань між молекулами порівняно з розмірами самих молекул мала, а кінетична енергія руху молекул того ж порядку, що і потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії. У зв'язку з цим перенесення енергії

зіткненнями відбувається значно інтенсивніше, ніж в розріджених газах, і швидкість передачі енергії молекул від гарячих ізотермічних шарів рідини до холоднішим близька до швидкості поширення малих опорів тиску, рівної швидкості звуку. Теплопровідність твердих тіл має різне означення залежно від природи твердого тіла. У діелектриках, вільних електричних зарядів, що не мають, перенесення енергії теплового руху здійснюється фононами – квазічастинками, квантами пружних коливань атомів кристала. У твердих діелектриках, де теплоємність діелектрика, співпадаюча з теплоємністю газу фононів, середня швидкість руху фононів, приблизно рівна швидкості звуку [111].

Будь-яке фізичне явище у загальному випадку супроводжується зміною у просторі і часі певних фізичних величин. Процес теплопровідності має місце при умові, що між різними точками тіла або системою тіл існує різниця температур.

В основу дослідження процесів теплопровідності покладений феноменологічний метод, наприклад, аналітична теорія теплопровідності не враховує молекулярну будову речовини і розглядає суцільне середовище (континуум). Такий підхід обґрунтований, якщо лінійні розміри об'єкта дослідження достатньо великі порівняно з відстанями ефективної міжмолекулярної взаємодії.

У загальному випадку процес передачі тепла теплопровідністю супроводжується зміною температури у просторі та часі [225].

Аналітичне дослідження теплопровідності зводиться до вивчення просторово-часової зміни температури, тобто знаходження аналітичного виразу рівняння: розглядає

$$t = f(x, y, z; \tau), \quad (2.248)$$

де t – температурний (термічний) потенціал теплового поля;
 x, y, z – декартові координати; τ – час.

Температурне поле є сукупність значень температури t у всіх точках простору, що підлягає вивченню для кожного моменту часу.

Розрізняють стаціонарні і нестаціонарні температурні поля. Рівняння (2.248) описує у загальному вигляді нестаціонарне тривимірне поле.

• Для нестаціонарного двовимірного поля це рівняння набуває вигляду:

$$t = f(x, y; \tau), \quad \frac{\partial t}{\partial z} = 0 \quad (2.249)$$

• Для стаціонарного тривимірного поля:

$$t = f(x, y, z), \quad \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.250)$$

• Для стаціонарного одновимірного поля:

$$t = f(x), \quad \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.251)$$

Якщо з'єднати площиною всі точки тіла, що мають однакову температуру, то отримаємо поверхні рівних значень температур – ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні (рис. 2.10).

Так як одна точка ізопотенціальної поверхні не може одночасно мати різні температури, то ізопотенціальні поверхні ніколи не перетинаються, або вони закінчуються на межі тіла, або замкнуті самі на себе в середині самого тіла.

Якщо ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні перетнути нормальною поверхнею M , то у перерізі отримаємо ряд ізопотенціальних ліній – ізотерм (рис. 2.11), які мають ті ж самі властивості, що й ізотермічні поверхні (рис. 2.10).

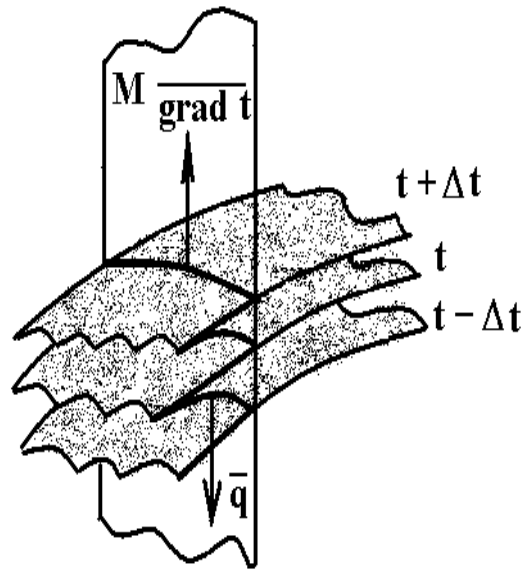


Рис. 2.10. Ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні.

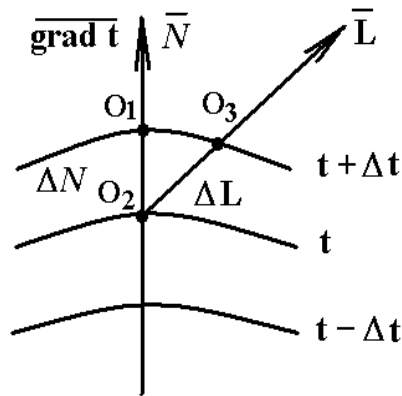


Рис. 2.11. Ізотермічні (ізопотенціальні) лінії.

На рис. 2.11 зображені: відстань ΔN між точками O_1 і O_2 , які знаходяться на ізопотенціальних лініях $t + \Delta t$ і t відповідно у позитивному напрямку нормального вектору \bar{N} , та відстань ΔL між точками O_3 і O_2 , які знаходяться на цих же ізопотенціальних лініях у позитивному напрямку довільного вектору \bar{L} .

Рис. 2.11 демонструє ізотерми, температура яких відрізняється на Δt . Температура в тілі змінюється на Δt лише у напрямках, що перетинають ізотермічні поверхні, при цьому перепад температури, що припадає на одиницю відстані між ізопотенціальними поверхнями ΔN , більший, ніж у напрямку ΔL до ізотермічної поверхні:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > \frac{\partial t}{\partial L}, \quad \Delta N < \Delta L. \quad (2.252)$$

Градiєнт температур – це вектор, що спрямований за нормаллю до ізопотенціальної поверхні у напрямку зростання температури (позитивне значення градієнта співпадає з позитивним напрямком нормалі до ізопотенціальної поверхні або ізопотенціальної лінії):

$$\overline{\text{grad } t} = \vec{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N} \quad (2.253)$$

(де \vec{n}_0 - одиничний вектор) чисельно дорівнює першій похідній від температури за цим же напрямком:

$$|\overline{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial N}, \quad (2.254)$$

де $\frac{\partial t}{\partial N}$ – скаляр вектора;

$\overline{\text{grad } t}$ – температурний градієнт (перша похідна температури за відстанню за нормаллю $N(x, y, z)$);

(x, y, z) – одиничний вектор, нормальний до ізотермічної поверхні у напрямку зростання температури.

Для одновимірного поля:

$$|\overline{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial x}. \quad (2.255)$$

Скалярна величина градієнта температур не є однаковою для різних точок ізотермічної поверхні: вона більша там, де відстань ΔN між ізопотенціальними поверхнями менша. Величина $\frac{\partial t}{\partial N}$ у позитивному напрямку нормалі до ізотермічної поверхні (у напрямку зростання температури) має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > 0, \quad (2.256)$$

а у напрямку зменшення температури має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} < 0. \quad (2.257)$$

Проекції вектора на координатні вісі Ox , Oy , Oz дорівнюють:

$$\begin{cases} \left[\overline{\text{grad } t} \right]_x = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, x}) = \frac{\partial t}{\partial x} \\ \left[\overline{\text{grad } t} \right]_y = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, y}) = \frac{\partial t}{\partial y} \\ \left[\overline{\text{grad } t} \right]_z = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, z}) = \frac{\partial t}{\partial z}. \end{cases} \quad (2.258)$$

2.9. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності

Необхідною умовою розповсюдження енергії у формі тепла в тілі є нерівномірність розподілу температури. Таким чином, для передачі тепла теплопровідністю необхідна нерівність нулю температурного градієнта у різних точках тіла:

$$\frac{\partial t}{\partial N} \neq 0. \quad (2.259)$$

За гіпотезою Фур'є (1822р.) для ізотропних тіл елементарна кількість енергії у формі тепла δQ_τ [Дж] (витрати тепла), що проходить через елемент ізотермічної поверхні dF за проміжок часу $d\tau$, пропорційна температурному градієнту:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau, \quad (2.260)$$

де λ – коефіцієнт пропорційності (скаляр) – фізичний параметр речовини, що характеризує здатність її передавати енергію у формі тепла за механізмом теплопровідності. Він носить назву *коефіцієнта теплопровідності* або просто *теплопровідність*.

Для одновимірного поля:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau. \quad (2.261)$$

З формули (2.260) знайдемо розмірність і сформулюємо фізичний смисл коефіцієнта теплопровідності. Для цього виразимо λ через інші величини за абсолютної величини (нехай температурне поле буде одновимірним, тоді за (2.261) будемо мати:

$$\lambda = \left| \frac{\delta Q_\tau}{\frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau} \right| \left(\left(\frac{[\text{Дж}]}{\left[\frac{\text{К}}{\text{м}} \right] [\text{м}^2] [\text{с}]} \right) \right) = \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]. \quad (2.262)$$

Для означення фізичного смислу коефіцієнта теплопровідності в рівнянні (2.261) нехай всі величини в знаменнику є одиничними:

$$\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \text{ К/м}, \quad dF = 1 \text{ м}^2; \quad d\tau = 1 \text{ с}. \quad (2.263)$$

Тоді, коефіцієнт теплопровідності λ чисельно дорівнює чисельнику:

$$\lambda \equiv \delta Q_\tau, \quad (2.264)$$

або з

$$|q| = -\lambda |\text{grad } t|, \quad (2.265)$$

якщо $\frac{dt}{dx} = 1 \text{ К/м}$, то $\lambda \equiv |q|, \quad (2.266)$

тобто коефіцієнт теплопровідності є величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF=1 \text{ м}^2$, за $d\tau=1 \text{ с}$, при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \text{ К/м}$, або величина, яка чисельно дорівнює величині поверхневої густини теплового потоку при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \text{ К/м}$. Загалом, коефіцієнт теплопровідності λ характеризує здатність тіла проводити енергію у формі тепла, тобто характеризує інтенсивність процесу теплопровідності.

Перша похідна елементарної кількості енергії у формі тепла за часом:

$$\Phi = \frac{\delta Q_{\tau}}{d\tau} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right] = [\text{Вт}] \quad (2.267)$$

носить назву теплового потоку, тобто *тепловий потік* – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу F за час $d\tau = 1\text{с}$, а поверхнева густина теплового потоку – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1\text{ м}^2$ за час $d\tau = 1\text{с}$:

$$|\bar{q}| = \frac{d\Phi}{dF} \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \right]. \quad (2.268)$$

Поверхнева густина теплового потоку є вектор, який визначається за співвідношенням:

$$\bar{q} = -\bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N} = -\lambda \overline{\text{grad } t}. \quad (2.269)$$

Вектор \bar{q} направлений за нормаллю \bar{N} до ізотермічної поверхні так, що позитивний його напрям протилежний позитивному напрямку \bar{q} та $\overline{\text{grad } t}$, тому у рівняннях ((2.260), (2.261), (2.265)) у правій частині мають знак мінус.

У скалярній формі рівняння (1.265) виглядає так:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.270).$$

Для одновимірного теплового поля рівняння (2.270) набуде вигляду:

$$(2.271)$$

Аналогічно об'ємна густина теплового потоку визначається так:

$$q^* = \frac{d\Phi}{dV} \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^3} \right]. \quad (2.272)$$

Лінії, дотичні прями до яких співпадають з напрямком вектора \bar{q} , носять назву *ліній теплового потоку*. Лінії теплового потоку ортогональні до ізотермічних поверхонь (ізопотенціальним кривим) (рис. 2.12).

Експерименти підтвердили гіпотезу Фур'є, тому рівняння (2.269) є математичним записом основного закону Фур'є: поверхнева густина теплового потоку пропорційна градієнту температур:

$$\bar{q} = -\lambda \overline{\text{grad } t}, \quad (2.273)$$

$$\bar{q} = -\lambda \bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.274)$$

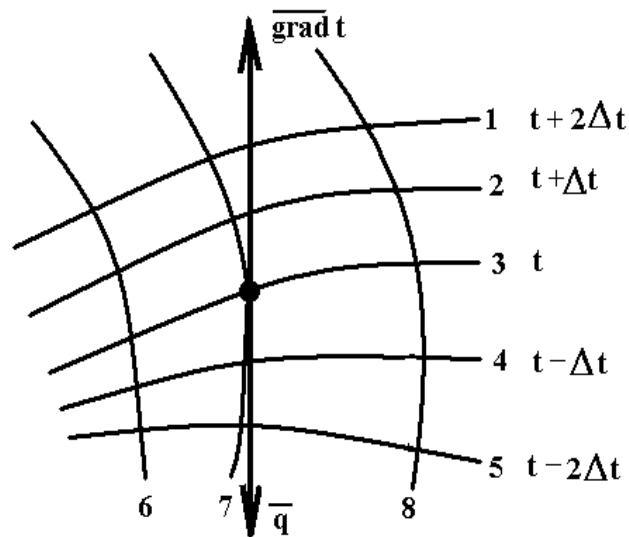


Рис. 2.12. Ізотерми (1-5) та лінії теплового потоку (6-8).

Якщо градієнт температур для різних точок ізотермічної поверхні різний, то кількість енергії у формі тепла, що пройде через всю ізотермічну поверхню за одиницю часу, знаходимо так:

$$Q_\tau = \int_F q dF = - \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF, \quad (2.275)$$

де dF – елемент ізотермічної поверхні.

Повна кількість енергії у формі тепла, що пройде за час τ через ізотермічну поверхню F , знаходиться так:

$$Q_\tau = - \int_0^\tau \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau. \quad (2.276)$$

Кількість енергії у формі тепла, що проходить через елементарну площу F_L , розташованої під кутом ϕ до площини, що

дотична до ізотермічної поверхні (рис. 2.13) можна визначити за (2.278), якщо врахувати, що

$$dF_N = dF_L \cos \varphi, \quad (2.277)$$

тоді

$$q_L = q_N \cos \varphi = \frac{\delta Q_\tau \cdot \cos \varphi}{dF_N \cdot d\tau} = \frac{\delta Q_\tau}{dF_L \cdot d\tau}. \quad (2.278)$$

Так як $dF_N = dF_L \cdot \cos \varphi$ є проекцією площини dF_L на ізотермічну поверхню dF_N , то загальна кількість енергії у формі тепла, що протікає через елементарну площин dF_L за час $d\tau$, знаходиться так:

$$dQ_\tau = q_L dF_L d\tau = q(dF_L \cos \varphi) d\tau = q_N dF d\tau, \quad (2.279)$$

тоді загальна кількість тепла, що протікає за час τ через поверхню F_L :

$$Q_\tau = - \int_0^\tau \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial L} dF_L d\tau. \quad (2.280)$$

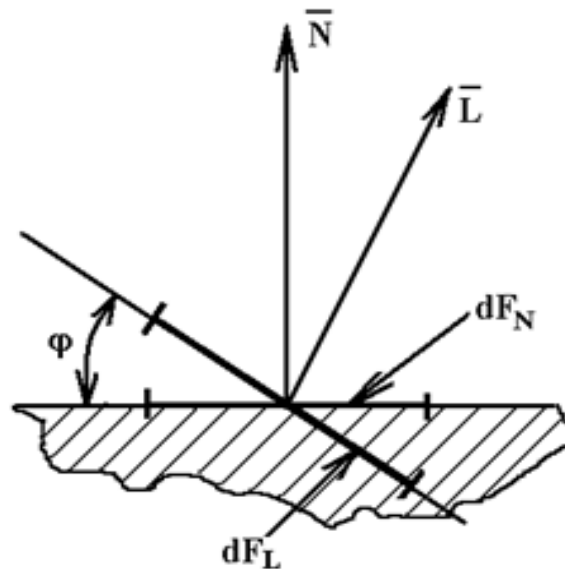


Рис. 2.13. Визначення площини dF_L під час розрахунків теплового потоку.

З рівняння (2.278) витікає, що найбільшою густиною теплового потоку є така, що розрахована вздовж нормалі до ізотермічної поверхні.

Якщо такий потік віднести до проекцій на координатні вісі Ox , Oy , Oz , то згідно (2.258) отримаємо у скалярній формі:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x}; q_y = -\lambda \frac{\partial t}{\partial y}; q_z = -\lambda \frac{\partial t}{\partial z}, \quad (2.281)$$

або у векторній формі:

$$\bar{q} = \bar{i}q_x + \bar{j}q_y + \bar{k}q_z. \quad (2.282)$$

Відхилення від закону Фур'є можуть з'явитися при дуже великих значеннях $\text{grad } T$ (наприклад, в сильних ударних хвилях), за низьких температур (для рідкого гелію He II) і за високих температур порядку десятки і сотні тисяч Кельвіна, коли в газах перенесення енергії здійснюється не лише в результаті міжатомних зіткнень, але в основному за рахунок випромінювання (промениста теплопровідність). У розріджених газах, коли l порівняно з відстанню L між стінками, що обмежують об'єм газу, молекули частіше стикаються із стінками, чим між собою. При цьому порушується умова застосування закону Фур'є і само поняття локальної температури газу втрачає сенс. В цьому випадку розглядають не процес теплопровідності в газі, а теплообмін між тілами, що знаходяться в газовому середовищі [95].

2.10. Теоретичні основи та фізичні моделі теплопровідності полімерів та полімерних композитів

2.10.1. Зв'язок між структурою та антифрикційними і теплофізичними властивостями

Враховуючи наявність великої кількості літературних джерел інформації [29, 41, 51-53, 68, 86, 99, 120, 124-126, 128, 133, 143, 148, 152, 162, 215, 235-239, 247, 251, 257] по теорії теплопередачі, зокрема теплопровідності в твердих тілах та їх теплоємності і характер об'єктів, що вивчаються (ненаповнені і наповнені діелектричними і електропровідними дисперсними фазами кристалізуючі полімери) зупинимось лише на основних аспектах існуючих теорій теплопровідності. При цьому необхідно відмітити,

що інтервал температур досліджень повинен бути в межах помірно низьких і порівняно невисоких температур (173-473 К). Процес теплопередачі у випадку, коли відносна зміна температури (Т) на відстані середньої довжини вільного пробігу частинок мала, описується рівнянням Фур'є [126, 247]:

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad}T, \quad (2.283)$$

де q – поверхнева густина теплового потоку;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

$\text{grad} T$ – градієнт температур, $\text{grad}T = \frac{\partial T}{\partial n} \cdot \vec{l}$, де $n(x, y, z)$ -елемент об'єму;

\vec{l} – одиничний вектор для одновимірного поля.

У системах з низькою теплопровідністю, в тому числі і в полімерах, де розміри структурних утворень нано- та мікророзмірні, то процеси переносу енергії у формі тепла мають явно виражений релаксаційний характер, і швидкість передачі теплового імпульсу, може бути достатньо низькою. Приймаючи до уваги цю особливість, у рівняння (2.283) вводять допоміжний член, який враховує кінець часу проходження теплового імпульсу в реальних тілах з низькою теплопровідністю. Тоді уточнене рівняння переносу тепла має вигляд [41]:

$$q = -\lambda \nabla T - \tau_r \frac{dq}{dt}, \quad (2.284)$$

де τ_r – час релаксації (для кристалічних і електропровідних твердих тіл $\tau_r = 10^{-9} - 10^{-11}$ с).

У твердих тілах існує два механізми переносу тепла [120, 125, 133]: а) тепло переноситься в результаті поширення теплових хвиль (фононів), що утворюються внаслідок результату пружних коливань молекул, молекулярних утворень чи атомів у вузлах кристалічної ґратки або навіть цілих площин ґратки; б) вільними електронами.

Таким чином, загальна теплопровідність (λ) твердих тіл складається із фононової (λ_{Φ}) і електронної складових [143]:

$$\lambda = \lambda_{\Phi} + \lambda_E. \quad (2.285)$$

Теплопровідність у діелектриках здійснюється атомами або йонами, які коливаються навколо своїх положень рівноваги у вузлах кристалічних ґраток. Розрахунок теплопровідності діелектриків було вперше проведено Дебаєм за формулою [235]:

$$\lambda_{\Phi} = \frac{1}{3} \rho_{\Phi} c_{\Phi} \omega_{\Phi} \bar{\ell}_{\Phi}, \quad (2.286)$$

де ρ_{Φ}, c_{Φ} – густина і питома теплоємність речовини, відповідно;

$\bar{\ell}_{\Phi}$ – середня довжина вільного пробігу фононів;

ω_{Φ} – швидкість фононів.

Середня довжина вільного пробігу фононів може бути визначена за вивченням геометричного розсіяння фононів на фононах. У тому випадку, коли сили, що діють між атомами в ґратці, викликають лише гармонійні коливання, зіткнення між фононами не відбувається. Розсіювання фононів визначається ангармонічними коливаннями. Середня довжина вільного пробігу фононів у цьому наближенні виражається аналогічно довжині вільного пробігу електронів, тобто

$$\bar{\ell}_{\Phi} = \left(\beta \int_0^T C_v dT \right)^{-1}, \quad (2.287)$$

де β – коефіцієнт ангармонійності. Звідси теплопровідність:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \frac{v}{T - \frac{v}{3}}. \quad (2.288)$$

Квантова теорія, яка розроблена Пайерлсом [162], показує, що найбільш важливі процеси теплопередачі пов'язані з обміном енергією між трьома фононами, причому розсіювання фононів має місце тільки під час зіткненні не менше трьох фононів. Ці трифононові процеси можуть бути поділені на:

- нормальні процеси, в яких імпульс зберігається незмінним;
- процеси перекидування.

Згідно теорії Пайерлса [162] внесок у теплоопір вносять лише другі із відмічених процесів. Теплопровідність, що обумовлена цими процесами за температур, нижчих за дебаївські, визначається так:

$$\lambda = \frac{3}{10\pi^3} \cdot \frac{km\alpha\theta^3}{\hbar\gamma T}, \quad (2.289)$$

де α – стала ґратки;

θ – характеристична температура Дебая;

γ – стала Грюнайзена, яка визначається із співвідношення:

$$\gamma = \frac{d(\lg \theta)}{d(\lg \nu)}, \quad (2.290)$$

Числові значення якої знаходяться в межах від 1,5 до 2,5.

Таким чином, перенесення енергії у формі тепла в діелектриках складніше, ніж в металах, і до сьогоднішнього дня не розроблено єдиної теорії, відповідно, формули, які б виявляли залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) у широкому інтервалі температур.

2.10.2. Вплив молекулярної будови і структури кристалічних полімерів на їх теплопровідність

Якщо врахувати, що молекулярна будова і структура полімерів визначають їх фізичні властивості, то стає очевидною необхідністю розгляду впливу цих особливостей полімерів на їх теплопровідність. Теплопровідність полімерів, що кристалізуються, залежить від власної теплопровідності аморфної та кристалічної їх частин та їх співвідношення. Тобто теплопровідність полімерів, що кристалізуються, в першу чергу, залежить від ступеня їх кристалічності. На макроскопічні властивості високомолекулярних сполук, в тому числі і на теплопровідність, має вплив наявність

довгих і гнучких ланцюгових макромолекул. При переході від низькомолекулярних некристалічних тіл до високомолекулярних загальний характер залежності теплопровідності від температури зберігається.

У стані скла некристалічних полімерів, як і низькомолекулярних некристалічних твердих тіл, із зростанням температури теплопровідність зростає. У такому фізичному стані механізм теплопередачі полягає в переносі тепла від однієї молекули до іншої в результаті їх коливального руху. Із підвищенням температури теплопровідність скла зростає, оскільки зростає вірогідність флуктуацій коливальних рухів молекул. Перехід полімеру із стану скла у високоеластичний стан залежить від силової константи зв'язку, середньоарифметичної маси атомів, що утворюють зв'язок, і теплоємності атома. Особливість теплопровідності в такій речовині обумовлена молекулярними зв'язками, оскільки термічний опір у них на порядок менший, ніж у ван дер Валсових зв'язках.

У роботах [5, 248] використовуються двофазні моделі, згідно яких полімер, що кристалізується, розглядається як гомогенна суміш кристалічних і некристалічних ділянок. Ці моделі дозволили пояснити температурну залежність теплопровідності. Айерман припустив, що кристалічні ділянки рівномірно розподілені в некристалічній матриці у вигляді частинок несферичної форми [5], тоді як Максвелл для електропровідності сумішей прийняв, що частинки мають форму куль. Ейкен для розрахунку теплопровідності таких сумішей вивів формулу [250]:

$$\lambda = \frac{2\lambda_{\text{НК}} + \lambda_{\text{К}} + 2\chi(\lambda_{\text{К}} - \lambda_{\text{НК}})}{2\lambda_{\text{НК}} + \lambda_{\text{К}} - \chi(\lambda_{\text{К}} - \lambda_{\text{НК}})} \cdot \lambda_{\text{НК}}, \quad (2.291)$$

де $\lambda_{\text{К}}$ і $\lambda_{\text{НК}}$ – відповідно теплопровідність кристалічної та некристалічної фази; χ – ступінь кристалічності.

Застосування двофазної моделі набуває змісту, якщо припустити, що кристалічні ділянки рівномірно розподілені в

некристалічному дисперсійному середовищі. Якщо припустити навпаки, що некристалічні ділянки рівномірно розміщені в кристалічному дисперсійному середовищі, то втрачається фізичний смисл результату: за низьких температур теплопровідність некристалічної фази має негативне значення. Температурна залежність теплопровідності деяких полімерів, що кристалізуються, аналогічна теплопровідності некристалічних полімерів, в той час як теплопровідність кристалічної фази таких полімерів невідповідно гіперболічному закону. Останній факт став основою для декількох модифікацій моделі теплопровідності некристалічних полімерів, запропонованої також [5]. Згідно цієї моделі кількісна різниця в теплопровідності некристалічної і кристалічної фаз пов'язана з різницею їх густин. Упакування у кристалі щільніше, ніж в некристалічній речовині, тому силові контакти зв'язків у кристалічному стані полімерів більші, відповідно, їх термічний опір менший.

Таким чином, аналіз існуючих модельних представлень теплопровідності полімерів показує, що процеси теплопередачі лінійних аморфних полімерів можуть бути, з певним ступенем наближення, пояснені з точки зору фононної моделі. Для пояснення теплопровідності полімерів, що кристалізуються в повній мірі не застосовується жодна з існуючих моделей. Тому, найбільш надійним шляхом отримання інформації про теплопровідність полімерів, що кристалізуються, залишається, поки що, експериментальний.

2.10.3. Теплопровідність композиційних матеріалів на основі кристалічних полімерів

Матеріал, який складається із полімерної матриці – дисперсійного середовища і дисперсного наповнювача – дисперсної фази відносять до полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Для двокомпонентного композитного матеріалу

важливим чинником є кількісне відношення між об'ємним вмістом середовища і фази в ПКМ. Об'ємний вміст фази в ПКМ дорівнює:

$$\varphi = \frac{V_H}{V_H + V_{II}}, \quad (2.292)$$

де V_H і V_{II} – об'єм, відповідно, фази і середовища у полімерному композиті.

Якщо у твердій колоїдній системі вміст дисперсної фази знаходиться в межах $0 < \varphi < 0,5$, де φ – об'ємна частка дисперсної фази, то в цьому випадку полімер можна розглядати як дисперсне середовище, де вміщені дисперсні частинки дисперсної фази. У випадку невзаємодіючих компонентів такого композиту обидва компоненти в них будуть герметично рівноправні. Це означає, що теплопровідність таких систем не зміниться під час зміни місць компонентів, тобто $\lambda = f(\lambda_1, \lambda_2) = f(\lambda_2, \lambda_1)$,

$$(2.293)$$

де λ – ефективна теплопровідність ПКМ;

λ_1 і λ_2 – теплопровідність дисперсійного середовища на основі полімеру і дисперсної фази, відповідно.

Якщо в ПКМ об'ємний вміст дисперсної фази складає $0,5 < \varphi < 1$, то полімер являється зв'язуючою фазою. Тобто, в такому матеріалі основну частину об'єму займає дисперсна фаза, частинки якої сполучені між собою тонким прошарком полімеру. Відмінною характеристикою моделі структури такої ПКМ являється те, що компоненти в ній геометрично не рівноправні, тобто

$$\lambda = f(\lambda_1, \lambda_2) \neq \lambda f(\lambda_2, \lambda_1), \quad (2.294)$$

Як відомо, основними фізико-хімічними характеристиками дисперсної фази полімерів являються: тип дисперсної фази, форма частинок дисперсної фази, дисперсність, розподіл за розмірами, питома поверхня частинок і стан цієї поверхні. Ці особливості є визначаючими під час формування структури полімеру, а отже, і його властивостей, в тому числі і теплопровідності. Теплопровідність ПКМ з неелектропровідною дисперсною фазою здійснюється за фононовим механізмом. У випадку полімеру, що

кристалізується, розсіювання фононів відбувається: на межі розділу кристалітів, на міжфібрилярних ділянках одного і того ж сфероліту, а також на межі розділу самих сферолітів. Присутність частинок дисперсної фази в полімерах, що кристалізуються, вносить допоміжні чинники у явище теплопередачі. На теплопередачу в ПКМ впливає теплопровідність дисперсної фази. Крім того, введення у дисперсійне середовище дисперсної фази приводить до появи теплового опору на межі розділу дисперсійне середовище – дисперсна фаза, а також за рахунок утворення поверхневого шару навколо частинок дисперсної фази. У випадку ПКМ з великим вмістом електропровідної дисперсної фази, коли між цими частинками знаходиться достатньо тонкий прошарок дисперсійного середовища чи настає прямий контакт між частинками, поряд з фононним механізмом додається також електронний. Товщина і властивості граничного шару, стан межі розділу дисперсійне середовище – дисперсна фаза, ступінь кристалічності дисперсійної фази, розміри кристалітів залежать від природи пари дисперсійне середовище – дисперсна фаза, а також від основних фізико-хімічних характеристик дисперсної фази.

2.10.4. Механізми теплопередачі у складних полімерних композитах

Якісну функціональну залежність теплопровідності для таких систем можна записати в такій формі [120]:

$$\lambda = f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{\text{ГШ}}, \lambda_{\text{Т}}, \varphi, S, k, \frac{1}{n_1 + n_2}), \quad (2.295)$$

де $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{\text{ГШ}}$ – теплопровідність дисперсійного середовища на основі полімеру, дисперсної фази та граничного шару відповідно;

$\lambda_{\text{Т}}$ – теплопровідність контактів типу дисперсна фаза – дисперсійне середовище, чи типу дисперсна фаза – дисперсна фаза;

S – сумарна площа контактів типу дисперсна фаза – дисперсійне середовище чи типу дисперсна фаза – дисперсна фаза у перерізі перпендикулярному до теплового потоку;

k – коефіцієнт, який враховує анізодіаметричність частинок дисперсної фази і їх орієнтацію відносно напрямку теплового потоку;

φ – об'ємний вміст дисперсної фази;

n_1 – число контактів типу дисперсійне середовище – дисперсна фаза;

n_2 – число контактів типу дисперсна фаза – дисперсна фаза;

n_1 і n_2 – взяті на одиницю довжини зразка в напрямку теплового потоку.

2.10.5. Фізичні моделі для прогнозування теплопровідності полімерних композитів

Для розрахунку теплофізичних характеристик складних систем на основі полімерів і розробки нових полімерних композитів із заданими теплофізичними властивостями необхідно знати залежність між ефективною теплопровідністю ($\lambda_{\text{еф.}}$) наповнених полімерів, властивостями компонентів дисперсної фази та їх концентраціями. Структуру таких складних систем можна описати за допомогою наступних фізичних моделей :

- структура системи із частинками дисперсної фази, яка складається із дисперсійного середовища і замкнених неконтактуючих частинок дисперсної фази, які можуть бути розподілені хаотично чи упорядковано;
- структура системи із взаємнопроникними компонентами із неперервністю протяжності речовини будь-якого компоненту у всіх напрямках;
- структура системи із хаотичним розподіленням невитягнутих частинок.

Для моделі, яка дозволяє розрахувати характеристики полімерного композиту на основі полімерів з дисперсною фазою, що займає до 52,4% об'єму полімерного композиту, існує наступна розрахункова формула [250]:

$$\lambda_{\text{ЕФ}} = \lambda'(v'_2)^2 + 4v'_1v'_2 \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda' + \lambda_1} + \lambda_1(v'_1)^2, \quad (2.296)$$

де λ_1 – теплопровідність матеріалу дисперсійного середовища;

λ' – теплопровідність узагальненої кількості частинок дисперсної фази кубічної форми, яка враховує теплопровідність системи частинок дисперсної фази і пустот в кубі, що описаний навколо частинки дисперсної фази [251]:

$$\lambda' = \lambda_2 \left[0,125 + \frac{1,57}{1-v} \left(\frac{1}{1-v} \ln \frac{1}{v} - 1 \right) \right], \quad (2.297)$$

де $v = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$; v'_1 – об'ємна концентрація зв'язуючого, що не ввійшов у куб;

v'_2 – об'ємна концентрація кубів, що пов'язана із об'ємною концентрацією дисперсної фази v_2 залежністю $v'_2 = 1,91v_2$; $v'_1 = 1 - v'_2$.

Поєднання методів теорії протікання і приведення до елементарної чарунки [65] особливо ефективно для неоднорідних двокомпонентних колоїдних систем: діелектрика з теплопровідністю $\lambda_{\text{Д}}$ і провідника – $\lambda_{\text{М}}$, причому $v = \frac{\lambda_{\text{Д}}}{\lambda_{\text{М}}} \approx 0$. Теорія протікання приводить до залежності, яка правдива для $v_{\text{С}} < v_{\text{М}} \leq 0,5$:

$$\lambda_{\text{ЕФ}} = A\lambda_{\text{М}}(v_{\text{М}} - v_{\text{С}})^{\text{К}}, \quad (2.298)$$

де $v_{\text{С}}$ – критична об'ємна концентрація;

$v_{\text{М}}$ – об'ємна концентрація провідникового середовища; причому $v_{\text{С}} = 0,15 \pm 0,03$; $\text{К} = 1,8 \pm 0,2$;

A – коефіцієнт рівняння (2.298), який змінюється від 1 до 1,6.

Елементарна комірка фізичної моделі приведена на рис. 2.14а. Як показали розрахунки, за малих значень $v_{\text{М}}$ провідникові ділянки з'являються у вигляді невеликих ізольованих кластерів (рис. 2.14в). По мірі зростання $v_{\text{М}}$ до $v_{\text{С}}$ кластери зливаються у безкінечний

кластер (рис. 2.14б), при цьому з'являється структура із взаємопроникними компонентами. Розрахункова формула відносної теплопровідності для такої фізичної моделі складної дисперсної системи:

$$\frac{\lambda_{\text{ЕФ}}}{\lambda_{\text{М}}} = \bar{S}_1 + v \left[\frac{\Delta S}{1 - (1-v)\bar{\ell}_2} + \frac{2\bar{S}_3}{1 - (1-v)\bar{\ell}_1} + \bar{S}_4 \right], \quad (2.299)$$

де $\bar{S}_1 = \bar{\ell}_1$; $\bar{S}_2 = \bar{\ell}_2$; $\Delta S = \bar{\ell}_2^2 - \bar{\ell}_1^2$; $\bar{S}_3 = (1 - \bar{\ell}_2)\bar{\ell}_1$; $\bar{S}_4 = 1 - \bar{S}_2 - 2\bar{S}_3$,

при цьому

$$\text{за } 1 > v_{\text{М}} > 0,5 \quad \bar{\ell}_1 = \left(\frac{v_{\text{М}} - v_{\text{С}}}{1 - v_{\text{С}}} \right)^{0,8} = \bar{\ell}_2;$$

$$\text{за } 0,5 > v_{\text{М}} > 0,15 \quad \bar{\ell}_1 = \left(\frac{v_{\text{М}} - v_{\text{С}}}{1 - v_{\text{С}}} \right)^{0,8}; \bar{\ell}_2 = v_{\text{С}}^{0,33};$$

$$\text{за } v_{\text{М}} < 0,15 \quad \bar{\ell}_1 = 0; \bar{\ell}_2 = v_{\text{М}}^{0,33}.$$

Дана кластерна модель добре описує концентраційні залежності тільки у випадку високодисперсних частинок дисперсної фази із частинками квазісферичної форми, наприклад, пірогенний аеросил, канална або ацетиленова згура тощо. За $3 \cdot 10^{-2} \leq v < 1$ формула (2.299) переходить у відому формулу Оделевського для статистичної колоїдної системи [158]:

$$\lambda_{\text{ЕФ.}} = \frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + (3v_2 - 1)\lambda_2}{4} + \sqrt{\left[\frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + 3(v_2 - 1)\lambda_2}{4} \right]^2 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2}}, \quad (2.300)$$

де λ_1 і λ_2 – теплопровідності дисперсійного середовища та дисперсної фази відповідно;

v_1 і v_2 – відповідні об'ємні концентрації.

Формула Оделевського для складної полімерної системи з кубічними частинками дисперсної фази, центри яких утворюють кубічну ґратку, а грані паралельні, має вигляд:

$$\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_1 \left(1 + \frac{v_1}{\frac{1-v_1}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 + \lambda_1}} \right). \quad (2.301)$$

Більший вплив на значення $\lambda_{\text{эф.}}$ має форма частинок дисперсної фази. Згідно теорії Максвелла-Бургера-Ейкена [66] ефективна теплопровідність для складної полімерної системи має вигляд:

$$\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_1 \left[\frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) L v_2}{1 + (L-1)v_1} \right], \quad (2.302)$$

де L відображає вплив форми частинок:

- для шарових зерен: $L = 3\lambda_1 / (2\lambda_1 + \lambda_2)$;
- для частинок циліндричної форми: $L = (\lambda_2 + 5\lambda_1) / [3(\lambda_1 + \lambda_2)]$;
- для частинок у вигляді тонких платівок: $L = (\lambda_1 + 2\lambda_2) / (3\lambda_2)$.

Експериментальні значення теплопровідності квазі-кристалічних полімерів відповідають формулі Максвелла:

$$\lambda = \lambda_A \frac{2\lambda_A + \lambda_K + 2\chi(\lambda_K - \lambda_A)}{2\lambda_A + \lambda_K - \chi(\lambda_K - \lambda_A)}, \quad (2.303)$$

де λ_A і λ_K – теплопровідності аморфної та кристалічної фаз відповідно;

χ – ступінь кристалічності.

У складних системах на основі полімерів важливу роль відіграють прошарки полімеру між частинками дисперсної фази [67]. Для таких систем запропоновано структуру твердої полімерної системи розглядати як сукупність багатогранників, що описані навколо частинок дисперсної фази. Об'ємну концентрацію багатогранників частинок фази визначають із співвідношення:

$$v_{1\Gamma} = \Delta v_M, \quad (2.304)$$

де $\Delta = \frac{V_\Gamma}{V_0}$ – нормуючий множник;

V_Γ – об'єм багатогранника;

V_0 – об’єм частинки.

Геометричні параметри осередненого елемента (рис. 2.14г) залежать від середнього координаційного числа n_K :

$$y_3 = \sqrt{n_K - 1/n_K}, y_4 = y_3 / \sqrt{1 - v_{2K}}, \bar{h} = 1 - \Delta\bar{\ell} - \sqrt{1 - y_3^2}. \quad (2.305)$$

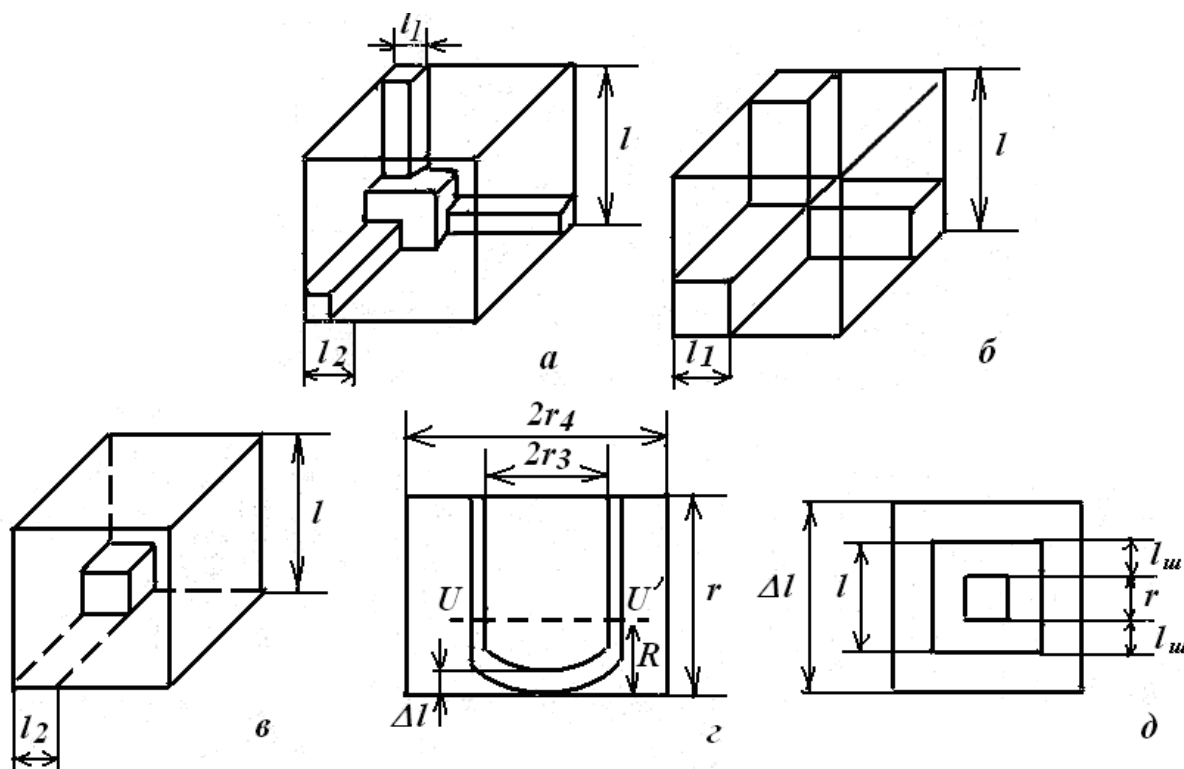


Рис. 2.14. Фізичні моделі структур складної полімерної системи на основі полімерів: а) ізолюваний кластер; б) безкінечний кластер; в) ізолювані частинки дисперсної фази; г) з полімерним прошарком у місці контакту; д) з перехідним шаром підвищеної теплопровідності.

У свою чергу координаційне число однозначно пов’язане з концентрацією v_{2K} :

$$n_K = \left(v_{2K} + 3 + \sqrt{v_{2K}^2 - 10v_{2K} + 9} \right) / (2v_{2K}), \quad (2.306)$$

де $y_3 = r_3/r$, $y_4 = r_4/r$, $\bar{h} = h/r$, $\Delta\bar{\ell} = \Delta\ell/r$;

$\Delta\ell$ – висота тонкого прошарку в зоні контакту між частинками дисперсної фази;

v_{2K} – об’єм дисперсійного середовища (полімеру) в кластері із провідникових частинок, який відноситься до всього об’єму кластера ($v_{2K} = 0,4$). Для теплопровідності кластера отримують:

$$\lambda_K = \lambda_D \left[y_4^2 - y_3^2 + \frac{By_3^2}{y_3^2 + (1+h)Bv} \right], \quad (2.307)$$

$$\text{де } B = \frac{2}{(1-v)^2} \left\{ \left(1 + \Delta\bar{\ell} - v\sqrt{1-y_3^2} \right) \left[\ln \frac{1+B\bar{\ell} - \sqrt{1-y_3^2}}{\Delta\bar{\ell} + v(1-\sqrt{1-y_3^2})} - (1-v)(1-\sqrt{1-y_3^2}) \right] \right\}.$$

(2.308)

Розрахунок ведеться у такій послідовності:

- визначаються геометричні параметри осередненого елемента за (2.305);
- розраховується провідність осередненого елемента за (2.306);
- проводиться перенормування об’ємної концентрації на багатогранники за (2.304);
- визначається ефективна теплопровідність за (2.299).

У розрахунках припускається, що теплопровідність полімерного прошарку близька до теплопровідності дисперсійного середовища на основі полімеру. Але в літературі є дані, що заперечують це припущення і показують, що теплопровідність перехідного шару може бути значно вища, ніж дисперсійного середовища, ймовірно через структурованість молекул на поверхнях частинок дисперсної фази. Приводиться методика визначення теплопровідності перехідного шару (λ_{III}) на основі простої моделі елементарної чарунки (рис. 2.14д). Визначається λ_{III} із системи рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{III} &= \lambda_{III} \left[\frac{\ell^2 - r^2}{\ell^2} + \frac{r^2}{(2\ell_{III} - v_{III}r)\ell} \right]; \\ \lambda &= \lambda_{II} \left(\frac{\ell}{\Delta\ell^2 - \ell^2} + \frac{v_{II}}{\ell} \right) / \left[\frac{\Delta\ell - \ell}{\Delta\ell} \left(\frac{\ell}{\Delta\ell^2 - \ell^2} + \frac{v_{II}}{\ell} \right) + \frac{v_{II}\ell}{\Delta\ell^2 - \ell^2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (2.309)$$

де $v_{Ш} = \lambda_{Ш} / \lambda_{ШН}$; $v_{П} = \lambda_{П} / \lambda_{ПН}$;

$\lambda_{ШН}$ – ефективна теплопровідність системи перехідний шар-дисперсна фаза;

$\lambda_{П}$ – теплопровідність дисперсійного середовища на основі полімеру;

λ – експериментально визначена теплопровідність складної колоїдної системи з концентрацією дисперсної фази менше критичної.

Для складної полімерної системи з низькопровідними анізодіаметричними частинками дисперсної фази (скловолокно, титан(IV)оксид тощо) концентраційну залежність $\lambda=f(v_{Н})$ можна описати за допомогою простої фізичної моделі (рис. 2.15). Тут анізодіаметрична частинка перерізу $r_{Н}^2$, захоплена шаром полімеру, утворює осереднений елемент форми паралелепіпеда перерізу $r_{Н}^2$. Припустимо $r_{Н} = 1$, тоді об'ємна концентрація дисперсної фази $v_{Н} = r_{Н}^2 \cdot r / (r_{Н}^2 \cdot r)$ і $r_{Н} = v_{Н}^{1/2}$.

Тепловий опір елемента в напрямку ОХ дорівнює:

$$R_{ОХ} = r / \lambda_{П} = [\lambda_{Н} \cdot v_{Н} / r + \lambda_{П} (1 - v_{Н}) / r]^{-1}, \quad (2.310)$$

де $\lambda_{П}$ – теплопровідність осередненого елемента в напрямку паралельному осі ОХ;

$\lambda_{Н}$ і $\lambda_{П}$ – теплопровідність частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища (полімеру) відповідно.

Звідси:

$$\lambda_{П} = \lambda_{Н} \cdot v_{Н} + \lambda_{П} (1 - v_{Н}). \quad (2.311)$$

Складемо із елементів блок із стороною r (рис. 2.15). У напрямку ОХ такий блок має теплопровідність $\lambda_{П}$, а в напрямку, перпендикулярному вісі ОХ, будемо обраховувати теплопровідність λ_{\perp} за моделлю ізольованого кластеру (2.299). Для моделювання структури складної полімерної системи необхідний первинний елемент з ізотропними властивостями. Таким елементом може бути система блоків, яка являє собою куб зі стороною $3r$, при

певній упаковці блоків (рис. 2.15). Тепловий опір такої системи в будь-якому напрямку OX, OY чи OZ описується залежністю:

$$R = 1/(\lambda_{\text{ЕФ}} \cdot 3r) = \frac{1}{9} [1/(\lambda_{\parallel} \cdot r) + 2/(\lambda_{\perp} \cdot r)], \quad (2.312)$$

звідки
$$\lambda_{\text{ЕФ}} = \frac{3\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp}}{\lambda_{\perp} + 2\lambda_{\parallel}}. \quad (2.313)$$

Концентраційну залежність теплопровідності складної полімерної системи з високотеплопровідними частинками анізодіаметричної гетерогенної системи можна описати рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\text{ГШ}} \frac{v_{\text{ГШ}}^{0,66}}{1 - (\lambda_{\parallel}/\lambda_{\text{ГШ}}) \cdot v_{\text{ГШ}}^{0,33}} + (1 - v_{\text{ГШ}})^{0,66}, \quad (2.314)$$

враховуючи, що теплопровідність граничного шару у 2-3 рази перевищує значення λ_{\parallel} , а об'ємний вміст граничного шару розраховується як частина «виключних» макромолекул [124]:

$$f = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p'}, \quad (2.315)$$

де ΔC_p і $\Delta C_p'$ – значення скачка питомої теплоємності під час склування відповідно наповненого і ненаповненого полімеру.

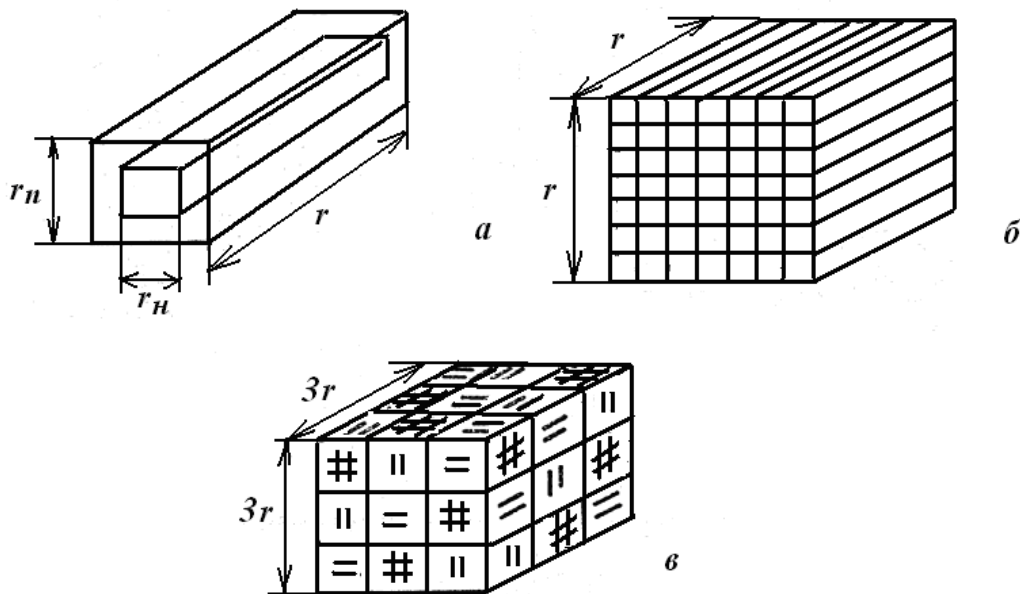


Рис. 2.15. Фізичні моделі структур складних систем на основі полімерів з анізотропною формою частинок дисперсної фази: а) елементарна чарунка; б) елемент з анізотропією теплопровідності; в) осереднений ізотропний елемент.

2.11. Теплоємність і теплопровідність полімерів

Теплопровідність і теплоємність являються одними з найважливіших експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів [38, 146, 181]. Знання цих характеристик дозволяють правильно вибрати області застосування і оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із полімерних матеріалів. Відомо, що полімери мають значно вищу теплоємність і нижчу теплопровідність порівняно з металами та їх стопами [220]. Низька теплопровідність полімерів часто приводить до значного підвищення температури у зоні динамічного контакту з металевим контртілом і виходу з ладу елементів суміжної пари. Введення в полімери компонентів дисперсної фази, особливо мікророзмірних та нескінченної довжини вуглецевих волокон, створює складну тверду систему, яка має підвищену теплопровідність і, відповідно, зносостійкість матеріалів [181]. Встановлено [3], що наповнення полімерів більш теплопровідними волокнами, ніж дисперсійне середовище веде до зростання теплопровідності. Якщо волокна розміщені перпендикулярно до поверхні динамічного контакту і за довжиною рівні товщині стінки вальниці, то можна отримати значне зростання теплопровідності, використовуючи, наприклад, неорганічні чи металічні волокна. Для твердих полімерних систем з порошковою дисперсною фазою (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe, скловолокно тощо) теплофізичні характеристики змінюються порівняно мало.

Армування полімерів частинками з високою теплопровідністю може поліпшити тепловий режим на контактній поверхні і підвищити вантажопідйомність полімерної вальниці ковзання [216]. У роботі [274] розроблено дві схеми для визначення теплопровідності трьох класів твердих систем на основі полімерів (однонаправлених неперервних волокнистих, специфічних і пластинчастих листів), що базуються на комбінації паралельних і послідовних моделей. Порівняння розрахункових даних за цими

моделями з експериментальними результатами показує на щільну кореляцію даних. Запропоновано два набори рішень, які названі практичними границями, що обумовлено їх простотою. Введення певного параметру дозволило уніфіціювати рішення для трьох класів складних твердих систем на основі полімерів і запропонувати приблизні вирішення для двох інших класів: однонаправлених коротковолокнистих і вирівняних шарових систем. Отримано формули [246] для розрахунку коефіцієнта теплопровідності ізотропних твердих полімерних систем (для Сі-епоксиду і пористої епоксидної смоли) з врахуванням розкидування властивостей компонентів. Отримані вирази узагальнюють формулу Оделевського на випадок середовищ з неперервним розподілом фізико-механічних властивостей.

На основі експериментів [276] розроблено розрахункову модель теплопередачі в процесі контактної сушки сипучих матеріалів. Модель базується на врахуванні сполучення теплопровідності у сухій і мокрій частинах шару («суха» і «мокра» теплопровідність) за неперервної зміни товщини обох частин шару з часом, причому ця умова може ускладнюватися перемішуванням матеріалу. В цьому випадку шар розглядається як нерухомий у проміжках між моментами перемішування, що враховується частотою перемішування. Приведена система рівнянь, які описують теплопередачу від теплоносія через стінку до шару сипучого матеріалу і всередині шару, що включає співвідношення «сухого» і «мокрого» коефіцієнта теплопередачі як функції частоти перемішування матеріалу. Тепловий розрахунок сушки, що проведений на основі запропонованої системи рівнянь, підтверджується дослідними даними, отриманими під час сушки сипучого пористого каталізатора як у вакуумі, так і за атмосферного тиску під час інтенсивної подачі повітря.

У роботі [267] вказано на особливості швидкого методу визначення термічних властивостей вогнестійких матеріалів (пісок

у контакті з розплавами металів). За вимірюваннями течії розплаву металу в контакті з вогнестійким матеріалом можна визначити коефіцієнт теплопровідності та питому об'ємну теплоємність. Приведено температурні залежності теплопровідності і теплоємності для піску зі зв'язуючими і без них.

У роботі [263] розроблено комп'ютеризовані вимірювальні системи для визначення основних теплофізичних характеристик полімерів. Система, використовуючи принцип реєстрації теплового потоку через зразок, застосована для досліджень твердих зразків, тонких плівок, рідин і полімерів, що топляться в процесі дослідження. Точність методу для матеріалів, що не топляться становить 3%, для матеріалів, що топляться, – 5%. Адіабатичний калориметр дозволяє досліджувати гомогенні та гетерогенні системи, в тому числі і рідини, в інтервалі температур від 473 до 573 К. Лазерна система з імпульсним тепловим потоком дозволяє проводити дослідження термостійких полімерів і твердих колоїдних систем на їх основі.

У роботі [156] вирішено завдання отримання складної полімерної системи з підвищеною теплопровідністю на основі порошку, визначено оптимальне співвідношення розмірів частинок і пропорцій фракцій, що змішуються. Розроблено методику отримання твердої полімерної системи з підвищеною теплопровідністю, яка представляє собою серію паралельних комп'ютерних і натурних експериментів з оберненим зв'язком. Як інструмент, що дозволяє за фракційним складом порошку визначити густину суміші, автори використали експериментальний програмний комплекс S3D фірми SIAMS. Отримано матеріал, який має теплопровідність у 3-4 рази більшу, ніж аналогічні матеріали, що використовуються в промисловості [3].

Так, у роботі [135] розраховано теплоємність неупорядкованих систем з сильними кулонівськими кореляціями, з використанням методу Монте-Карло і тривимірної моделі Ізинга для кластерного

механізму мікроруйнувань в магнітному полі. Це дозволило створити модель, яка має великий комплекс властивостей в порівнянні з існуючими моделями і наближену до реальних об'єктів.

У роботі [280] приведено і проаналізовано порівняльні дані теплопровідності вуглецево-волокнистих матеріалів (ВВМ), що мають стрічкову форму, які досліджували двома методами: осцилюючим підведенням тепла і визначенням теплового градієнту. Також у роботі [147] розроблено метод вирішення як коефіцієнтних, так і граничних завдань теплопровідності для полімерного композиту, компоненти якої розкладаються за високих температур, а теплофізичні характеристики залежать від температури і ступеня розкладу. Апробація розробленого методу проводилася на зразках із склопластику на фенолоформальдегідному зв'язуючому з 50%-вим вмістом кварцевого волокна.

У роботі [221] експериментально показано вплив суміжної твердої поверхні на теплофізичні характеристики рідких мастильних матеріалів, які знаходяться в стані граничного шару. Оцінено роль поверхнево-активних компонентів оливи і активності поверхні твердого тіла на ступінь зміни теплопровідності і теплоємності рідинних шарів.

У роботі [157] математичний аналіз підтверджує шарове температурне поле в об'ємі кубу, що дозволяє досліджувати теплофізичні характеристики складних полімерних систем.

У роботі [84] експериментально досліджено вплив напруги електростатичного поля на отримання високотеплопровідних полімерних покриттів теплообмінних поверхонь з метою зниження швидкості осадження на них дисперсних частинок і солей, що складають відходи. Показано, що зростання електростатичного поля впливає на зростання коефіцієнта теплопровідності у більшій мірі, ніж зростання вмісту колоїдного графіту: спостерігали

зростання теплопровідності тільки до певного значення напруги електростатичного поля, що відповідає значенню напруги 70 В, а під час подальшого зростання напруги коефіцієнт теплопровідності зменшувався до 0,1-0,15 Вт/(м·К). Густина покриття із зростанням напруги електростатичного поля мала аналогічну залежність. У цілому досягнуто достатньо високих значень коефіцієнта теплопровідності до 0,3 Вт/(м·К) при товщині покриття 92 мкм. Термічний опір такого шару складає $(5-8) \cdot 10^{-4}$ (м²·К)/Вт і достатньо ефективно використовується при значеннях коефіцієнта теплопередачі 1200-2000 Вт/(м²·К).

У роботах [147, 167, 249] розроблено неруйнівний метод теплофізичного контролю структурних перетворень у полімерах і твердих композитних системах на їх основі.

У роботі [167] запропоновано модель, що враховує наявність пор і граничного шару навколо частинок дисперсної фази в полімерних системах та дозволяє прогнозувати теплопровідність таких складних систем.

У роботі [265] розроблено новий підхід до визначення ефективної теплопровідності полідисперсних гранульованих шарів, що базується на використанні теорії лінійної упаковки і моделі одиничної чарунки, яка дозволяє оцінити взаємозв'язок між частинками різних розмірів і ефективною теплопровідністю, замість прямого вимірювання шару при кожному розрахунку. Цей підхід потребує інформацію лише про два параметри, які легко вимірюються: початкової межі шару і відношення розмірів частинок (менших до більших). Проведено порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними, отриманими для гранульованих шарів, що складаються із суміші бінарних і потрійних частинок (кубічні частинки: коефіцієнт сферичності 0,8060, еквівалентний діаметр 11,31мм, початкова межа шару 0,4333; 2 типи циліндричних частинок: коефіцієнт сферичності 0,7561 і 0,8693, еквівалентні діаметри 5,72 мм і 4,05 мм, початкові

межі 0,5409 і 0,5012) і відзначено, що розрахункові та вимірні величини співпадають у межах похибки.

У роботі [153] реалізовано квазілінійний метод комплексного визначення теплопровідності, температуропроводності і теплоємності складних полімерних систем. Подано короткий опис теоретичних основ методу, що базується на використанні характерної особливості у зміні температури у фіксованій точці зразка під час його нагріву зсередини. Приведено схему устави, що дозволяє одночасно визначати теплофізичні характеристики твердих речовин в інтервалі температур 473-1473 К.

У роботі [104] вивчено взаємозв'язок складу, структури і найважливіших фізичних властивостей твердих полімерних систем на основі полімерів з використанням методу математичного моделювання. Матриця складної полімерної системи представляла собою частково кристалічний полімер з вираженими межами між їх аморфними та впорядкованими ділянками. Частинки дисперсної фази відрізнялися за формою і розмірами. Розрахунок проводили для узагальненого випадку, коли частинки дисперсної фази мали форму еліпсоїда і для них, як і для дисперсійного середовища, враховували наявність анізотропії фізичних властивостей. Приймали, що кристалографічні осі різних фаз співпадають, а дисперсійне середовище і частинки дисперсної фази мають симетрію не нижчу, ніж орторомбічна. Така структура представляє собою кубічну ґратку, елементарною чарункою якої є куб із вміщеним в ньому еліпсоїдом. Використано рівняння теплопровідності, яке враховує відмінність ефективного коефіцієнта теплопровідності (λ) від середнього значення через викривлення теплового потоку і змінною температури поблизу частинок дисперсної фази. За формулами Джексона-Корієлла розраховано верхню і нижню межі X , які порівнювалися з експериментальними даними і з межами електропровідності, що відповідають «виделці» Хашина-Штрикмана. Якщо співпадання з

експериментальними даними було в межах 5-8%, то нижня (λ_H) та верхня (λ_B) межі теплопровідності відрізнялися від значень електропровідності (σ), що пов'язано із відмінним впливом даної структури на різні фізичні властивості полімерного композиту. Математичну модель можна використати для прогнозування оптимальних режимів модифікації полімерних систем термообробкою, за яких значення X відповідає нерівності $\lambda_H < \lambda_{OPT} < \lambda_B$. Це дозволяє варіювати концентрацією і розмірами частинок дисперсної фази у полімерних композитах, які характеризуються оптимальною теплопровідністю λ_{OPT} .

У роботі [270] досліджено застосування методу кінцевого елемента для розрахунку ефективної теплопровідності полімерних композитів, армованих волокном. Співставленням аналітичних та експериментальних результатів, показано, що періодичність за певних температур приводить до більш точних результатів при високих об'ємних частках волокна. У твердих полімерних системах з внутрішнім тепловим бар'єром опір теплопровідності змінюється в широких межах у залежності від провідності між волокном і дисперсійним середовищем. Найбільша відповідність з експериментальними результатами була отримана для волокон з круглим і квадратним перерізами, коли безрозмірна провідність на межі розділу фаз складала приблизно 30.

У роботі [266] з використанням термічної радіаційної калориметрії проведено одночасні вимірювання температуропроводності, теплопровідності і питомої теплоємності твердих зразків ситаллу-9606 і пірексу-7740 за температур 523-673 К, що узгоджується з літературними даними.

У роботі [262] розглянуто методику розрахунку тензора теплопровідності двофазних гетерогенних середовищ, що містять випадково розподілені циліндричні частинки дисперсної фази, які орієнтовані в напрямку теплопередачі. Також оцінено вплив їх розмірів на теплопровідність полімерних композитів.

Проаналізовано аналогічні процеси в умовах випадкової чи групової орієнтації таких частинок.

У роботі [208] описаний спосіб визначення коефіцієнта теплопровідності та його розрахунку за формулою:

$$\lambda = \frac{8k}{\varepsilon_0 \pi^2} \cdot \frac{l \Delta f}{D^2 f} \cdot \frac{UI}{d} \cdot \left\{ \frac{1}{U_{T_1}^{-2} \left[\frac{(\varepsilon_1')^2 + (\varepsilon_1'')^2}{\varepsilon_1''} \right] - U_{T_2}^{-2} \left[\frac{(\varepsilon_2')^2 + (\varepsilon_2'')^2}{\varepsilon_2''} \right]} \right\}, \quad (2.316)$$

де ε' – діелектрична проникливість; ε'' – коефіцієнт діелектричних втрат без дії зовнішнього електричного поля; k – стала Больцмана; ε_0 – електрична стала; Δf – лінія частот; f – частота вимірювання середнього квадрату флуктуаційних напруг на затискачах відповідно першого – $U_{T_1}^{-2}$ і другого – $U_{T_2}^{-2}$ перетворювачів; U , I – напруга та сила струму нагрівача, що подає потік теплової енергії; d – товщина платівки; l – відстань між електродами.

У роботах [30, 82] приведено опис вимірювально-обчислювальної системи на базі модернізованого вимірювача теплопровідності ИТЛ-400. Представлено результати дослідження температурних залежностей теплопровідності і теплоємності ряду полімерів (ПММА, ПТФЕ) і твердих композитних систем на їх основі.

У роботі [270] методом граничних елементів проведено розрахунки теплопровідності твердих полімерних систем за різних умов. Досліджено вплив розподілу армуючих волокон у складних системах. Результати розрахунків порівняно з експериментальними даними. У роботі [30] запропоновано підхід для визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності антифрикційного покриття для робочих режимів вальниці ковзання, за яких теплофізичні властивості матеріалів вузлів тертя змінюються незначно в інтервалі температур 293-353 К.

2.12. Теплофізичні властивості полімерних композитів

1. На основі політетрафлуоретилену (ПТФЕ). Встановлено [151], що використання ПТФЕ у вузлах тертя обмежено через його низьку теплопровідність та високий коефіцієнт лінійного термічного розширення. Тепло, що виділяється у зоні тертя, внаслідок низької теплопровідності ПТФЕ відводиться погано, що приводить до інтенсивного зростання температури цієї зони і теплової напруги. В результаті цього полімер значно збільшує свої лінійні розміри, що в кінцевому результаті може привести до руйнування вузла тертя. Суттєво підвищити теплопровідність ПТФЕ можна шляхом введення у полімер частинок дисперсної фази з високим коефіцієнтом теплопровідності. У роботі [151] визначено, що таким вимогам відповідають вуглецеві дисперсні фази, зокрема кокс. Введення у ПТФЕ 40% (за масою) коксу призводить до суттєвого зростання теплопровідності твердої полімерної системи.

Досліджено також у [275] вплив дисперсної фази, введеної у тверду систему на основі ПТФЕ і скловолокна, що використовується для виготовлення стрічок транспортерів. Крім того, досліджено вплив кристалічності дисперсної фази на теплопровідність і проведено порівняння різних методів визначення кристалічності. Встановлено, що введення порошку алюмінію у ПТФЕ поліпшує перенос тепла через тверді полімерні системи. Виміряна теплопровідність ПТФЕ з різними рівнями кристалічності за температури 505 К і показано, що вона лінійно зростає із зростанням цього параметру.

У роботі [142] досліджували властивості зразків вуглецевого композиту на основі одноосьового армованого вуглецевого волокна і полімерного зв'язуючого, що виготовлені шляхом пресування. Ступінь наповнення волокном у зразках змінювали від 10 до 75 %, що дозволяло, використовуючи правило об'ємних часток суміші, встановити залежність властивостей від вмісту компонентів у зразках. Вивчення залежності зміни теплопровідності композиту

від ступеня наповнення волокном показало, що коефіцієнт теплопровідності підпорядковується лінійному закону. Екстраполяція значень теплопровідності вимірних зразків на нульове значення наповнювача співпала з вимірюванням зразка смоли, тобто матриці, і склала $0,3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

У роботі [103] досліджено міцнісні, механічні, динамічні, теплофізичні і електричні характеристики твердих систем на основі ПТФЕ, наповненого коксом марки КЛ-1 з дисперсністю $\sim 10 \text{ мкм}$ і графітом С-1 (00) з дисперсністю $\sim 1 \text{ мкм}$. Проаналізовано вплив ступеня наповнення, характер розподілу частинок дисперсної фази і їх дисперсність на фізико-механічні та електричні властивості твердих полімерних систем. Показано наявність граничної концентрації дисперсної фази, за якої відбувається різка зміна властивостей. Із зростанням вмісту дисперсної фази (%) до 25-30 (32,3) або 1,5-3,0 (3,5) відбувається різке зниження, наприклад, питомого електричного опору (у дужках розрахункові значення) для твердих полімерних систем, що містять кокс і графіт відповідно. Спостерігається суттєве зменшення граничної концентрації дисперсної фази із зростанням дисперсності. Експериментально доведено, що механізм провідності у досліджуваних полімерних композитах обумовлений утворенням просторової сітки із частинок дисперсної фази, що контактують. Встановлено адекватну залежність електро- і теплопровідності твердих полімерних систем від концентрації дисперсної фази. Розроблено нову електропровідну полімерну тверду колоїдну систему, яка має високі експлуатаційні характеристики, яка може використовуватися як матеріал для резистивних нагрівачів. Матеріал проявляє ефект саморегулювання нагріву за 473-493 К.

2. На основі ароматичного поліаміду (АГП). Ароматичні поліаміди – важливий клас термостійких полімерів [224], які містять в основному ланцюгу амідну групу. Високі π -порядки зв'язків у ароматичних поліамідах пояснюють підвищену

жорсткість їх макромолекул, а, разом з тим, високу тепло- і термостійкість цих полімерів. Граничні температури експлуатації полімерних твердих систем на основі ароматичних поліамідів у різних умовах визначаються різними властивостями: в одних випадках вони лімітуються хімічними властивостями (термостійкістю), в інших – теплофізичними (теплостійкістю). На основі ароматичних поліамідів випускається пластична маса *фенілон*, властивості якої вивчені досить добре [7, 115, 177-179, 183, 200, 224]. Термічний коефіцієнт розширення фенілону в інтервалі температур експлуатації (183-523 К) достатньо стабільний і у 2–3рази нижчий, ніж у інших пластмас. За коефіцієнтом розширення фенілон переважає алюміній тільки у 1,2 рази, бронзу – у 2 рази, сталь – у 3 рази [212]. Але низка недоліків, особливо анізотропія фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей, обмежують їх застосування. Для покращення властивостей твердих систем на основі ароматичних поліамідів під час тертя до матриці додають наповнювачі різної природи і дисперсності [105], які створюють умови для більш ефективного розсіювання підведеної енергії за рахунок неоднорідності структури, що призводить до зміни теплофізичних та фізико-механічних властивостей твердих полімерних систем [216].

3. На основі полііміду (ПІ). Системи із поліімідів характеризуються високою стабільністю розмірів і низькою повзучістю за високих температур, низьким коефіцієнтом тертя ($f=0,05\pm 0,10$ по сталі), високою термостійкістю і стійкістю до дії γ -випромінювання швидких електронів і нейронів [280].

У роботі [281] досліджено теплоємність зразка полііміду ВРАДА-*m*-PDA, отриманого поліконденсацією або методом ступеневої полімеризації, в інтервалі температур між 80 і 380 К. Не знайдено термічних аномалій в цьому температурному інтервалі. Додатковий експеримент методом ДСК проведено в інтервалі температур 373-673 К. Також не знайдено фазових переходів на цій

ділянці температур. Склевання спостерігається за температури 492 К. Для дослідження характеристик розкладу проведено дослідження поліїмиду BPADA-m-PDA методом ТГА і знайдено, що цей поліїмід починає розкладатися за температури 630 К [281].

РОЗДІЛ 3

Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон за довжинами та розмірів частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів

В основу математичного опису розподілу волокон і частинок дисперсної фази твердих колоїдних систем покладені роботи [108, 168, 175, 179, 197, 213, 284].

3.1. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон

1. Для вирішення завдання лінійного аналізу вихідних і дроблених волокон, частинок порошків графітів, TiC , Al_2O_3 без або разом з полімерними частинками використовували автоматичний аналізатор відображень мікрооб'єктів «Морфоквант» із обчислювальною машиною ЕС-5060. «Морфоквант» був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діапазон кроків під час сканування 512×512 і кількість різних ступенів тонів 128. При цьому відносна похибка лінійних розмірів становила 0,2 %. Програма забезпечувала аналіз 250 частинок за одну пробу (кількість проб для одного виду досліджень – 20-25, сумарна кількість частинок 5000-6250) і підбір ймовірного закону розподілу за критеріями χ^2 -квадрат та ω^2 -квадрат з рівнем значущості $\alpha = 0,05$. Для твердих колоїдних систем волокон та порошків з полімерами додатково досліджували розміри частинок на мікроскопі з рухомим моноклем з поділками 0,5 мкм. При цьому величина відносної квадратичної помилки під час обчислення розмірів частинок, що обумовлена випадковим розподілом їх в просторі, дорівнювала:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\% , \quad (3.1)$$

де $N = 5000-6250$ – загальна кількість підрахованих частинок.

Таким чином, відносна квадратична похибка обчислення частинок була в межах $\delta = 1,41-1,27\%$ відповідно до N - частинок.

2. **Усереднення емпіричного розподілу частинок дисперсної фази.** Дослідження емпіричних числових розподілень за довжинами волокнистих дисперсних фаз у полімерах показало, що при

використанні дробарок різних типів (дисмембратор, дезінтегратор, МРП-1), ці розподіли усереднюються теоретичними законами Вейбулла і гамма-розподілу, а також пов'язані з числовими розподілами об'ємні (масові) відповідні розподіли за довжинами.

На рис. 3.1 показано емпіричний розподіл (у вигляді гістограми, яка є графічною оцінкою щільності ймовірностей теоретичного розподілу) за довжинами ВВ УТМ-8. Дисперсії отримані на дробарці МРП-1 за частотою обертання ножів 120 с^{-1} , діаметрі ножів $0,345 \text{ м}$ і максимальній лінійній швидкості 127 м/с . Під час побудови гістограм розмах варіювання вибірових даних розбивали на 20 інтервалів.

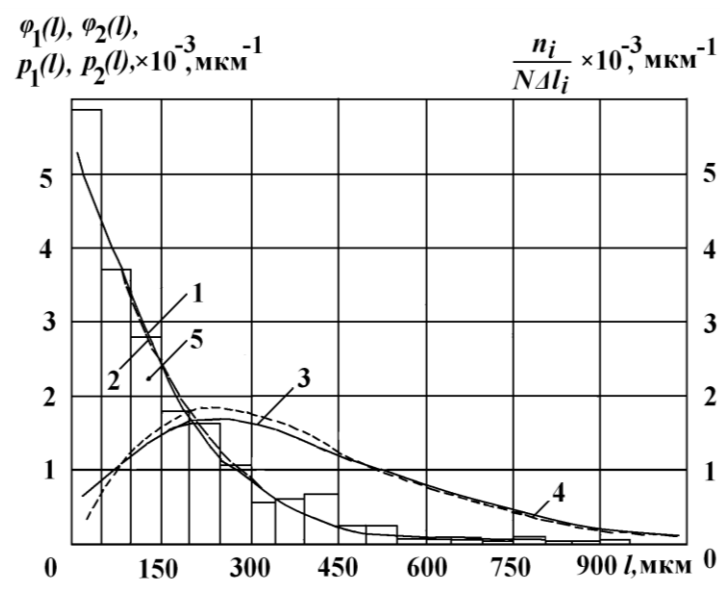


Рис. 3.1. Гістограма (5), числовий розподіл Вейбулла (1) і гамма-розподіл (2) за довжинами та об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (3) та гамма-розподіл (4) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення в дробарці МРП-1 протягом 80 с.

Для кожного інтервалу розраховували частоту $\omega_i(l)$, що дорівнювала кількості спостережень в інтервалі n_i для обсягу вибірки N :

$$\omega_i(l) = \frac{n_i}{N} . \quad (3.2)$$

Так як інтервали мали різну довжину, то емпіричною оцінкою щільності ймовірностей теоретичного розподілу за довжинами вибрали частоту:

$$\omega_i(l) = \frac{\omega_i(l)}{\Delta l_i} = \frac{n_i}{N\Delta l_i}, \quad (3.3)$$

де Δl_i – довжина i -го інтервалу.

3. Теоретичний розподіл за довжинами. Оскільки властивості полімерного композиту визначаються об'ємним (масовим) розподілом волокон за довжинами [187, 188, 194, 196, 285] та частинок графіту за розмірами [186], то вкажемо на зв'язок між числовим і об'ємним (масовим) розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Щільність ймовірностей числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ визначається за [108, 175, 196, 197, 285] таким чином:

$$\varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], \quad l \geq 0, \quad (3.4)$$

з математичним сподіванням: $E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right), \quad (3.5)$

та дисперсією: $\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\}, \quad (3.6)$

де $\Gamma(x)$ - гамма-функція [108,175]:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt, \quad (3.7)$$

α, δ – параметри розподілу Вейбулла.

Із (3.4), використовуючи [197, 285], впливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами вуглецевих волокон:

$$P_1(l) = \frac{1}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], \quad l \geq 0; \quad (3.8)$$

з математичним сподіванням:
$$M_1(l) = \frac{\alpha \cdot \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \frac{2\alpha \cdot \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)} \quad (3.9)$$

та дисперсією:
$$D_1(l) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\} \quad (3.10)$$

Щільність ймовірностей числового гамма-розподілу за довжинами волокон визначається за [108, 175] таким чином:

$$\varphi_2(l) = \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0, \quad (3.11)$$

з математичним сподіванням:
$$E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda}, \quad (3.12)$$

та дисперсією:
$$\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (3.13)$$

де λ, θ – параметри гамма-розподілу.

Із (3.11), використовуючи [197, 285] впливає щільність об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)} l^\theta \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0. \quad (3.14)$$

з математичним сподіванням:
$$M_2(l) = E_2(l) + \frac{1}{\lambda} = \frac{\theta+1}{\lambda}; \quad (3.15)$$

та дисперсією:
$$D_2(l) = \sigma_2^2(l) + \frac{1}{\lambda^2} = \frac{\theta+1}{\lambda^2}. \quad (3.16)$$

Показники асиметрії A_s та ексцесу E_x гамма-розподілу визначаються за формулами [108]:
$$A_s = \frac{2}{\sqrt{\theta}}; \quad E_x = \frac{6}{\theta}. \quad (3.17)$$

Для усереднення емпіричних даних розподілу волокон за довжинами під час технологічних операцій будемо користуватися цими законами, перевіряючи відповідність емпіричного розподілу

теоретичному за критеріями χ^2 -квадрат Пірсона та омега-квадрат [213].

3.1.1. Розподіл вихідних вуглецевих волокон під час подрібнення

Згідно з [168], можна прийняти процеси зміни довжин ВВ в часі під час подрібнення в дробарках, млинках, дисмембраторі та дезінтеграторі ланцюжковими марковськими. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон частинок за розмірами під час подрібнення. Граничний розподіл за довжинами ВВ під час подрібнення є двопараметричним і за формою близький до розподілу Вейбулла або гамма-розподілу [168, 179].

Під час подрібнення вихідних ВВ довжиною 3-15 мм, отриманих під час різання на ножовій дробарці, які мали нормальний розподіл за довжинами, в дробарці МРП-1 при частоті обертання ножів 117с^{-1} , діаметрі ножів 0,205 м і максимальній лінійній швидкості 75 м/с, впродовж 3-30 хв. зі збільшенням часу подрібнення відбувається перехід від нормального розподілу до об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (а) або гамма-розподілу (б) за довжинами волокон (рис. 3.2). При цьому розподіл за довжинами стає вузьким і об'ємна частка основної фракції волокон зміщується в ділянку малих довжин: від 250-750 до 50-200 мкм (рис. 3.2). Як видно з рис. 3.2, за 30 хвилин подрібнення досягається граничний розподіл.

3.1.2. Розподіл вуглецевих волокон за довжинами під час змішування полімерних композитів

Дослідження розподілу волокон за довжинами під час змішування порошку ПТФЕ з ВВ в дробарці МРП-1 показали, що масові частки довгих і коротких волокон зростають із збільшенням часу подрібнення в залежності від дисперсності вихідних волокон (рис. 3.3). Введення у вихідний полімер коротких волокон, що мають розподіл Вейбулла і гамма-розподіл за довжинами, при малому часі подрібнення не змінює закон розподілу, причому частка довгих волокон швидко зменшується із зростанням часу подрібнення. Із зростанням часу подрібнення від 3 до 30 хв. відбувається зменшення

середньої довжини (і середнього квадратичного відхилення) ВВ від 243 до 78 мкм і від 180 до 62 мкм відповідно. Під час введення довгих волокон змінюється закон розподілу за довжинами від нормального до гамма-розподілу і розподілу Вейбулла, при цьому зростання часу подрібнення від 3 до 30 хв. приводить до зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 260 до 94 мкм і від 200 до 76 мкм відповідно.

Як видно з рис. 3.3, під час змішування довгих ВВ дисперсної фази з дисперсійним середовищем ПТФЕ за 30 хв. не досягається граничний розподіл, в той же час під час змішування коротких волокон дисперсної фази для полімерної композиції з граничним розподілом волокон (30-60 хв.) за 5-10 хв. досягається стан об'ємного розподілу, близького до граничного.

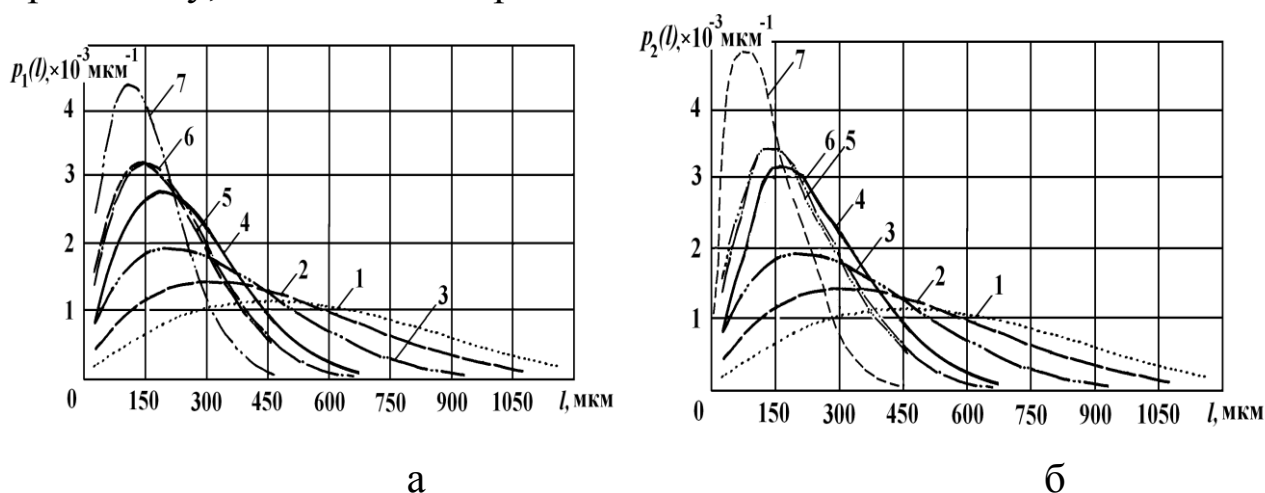


Рис. 3.2. Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

У присутності порошку твердого полімеру ароматичного поліаміду (АПА) подрібнення волокон у МРП-1 відбувається інтенсивніше, ніж в присутності м'якого полімеру ПТФЕ (рис. 3.4). Після 15 хв. подрібнення практично досягається стан об'ємного розподілу волокон, близького до граничного. Таким чином, параметри розподілу залежать від часу подрібнення і часу змішування та послідовності введення волокон дисперсної фази та дисперсійного середовища (полімеру) в композиції.

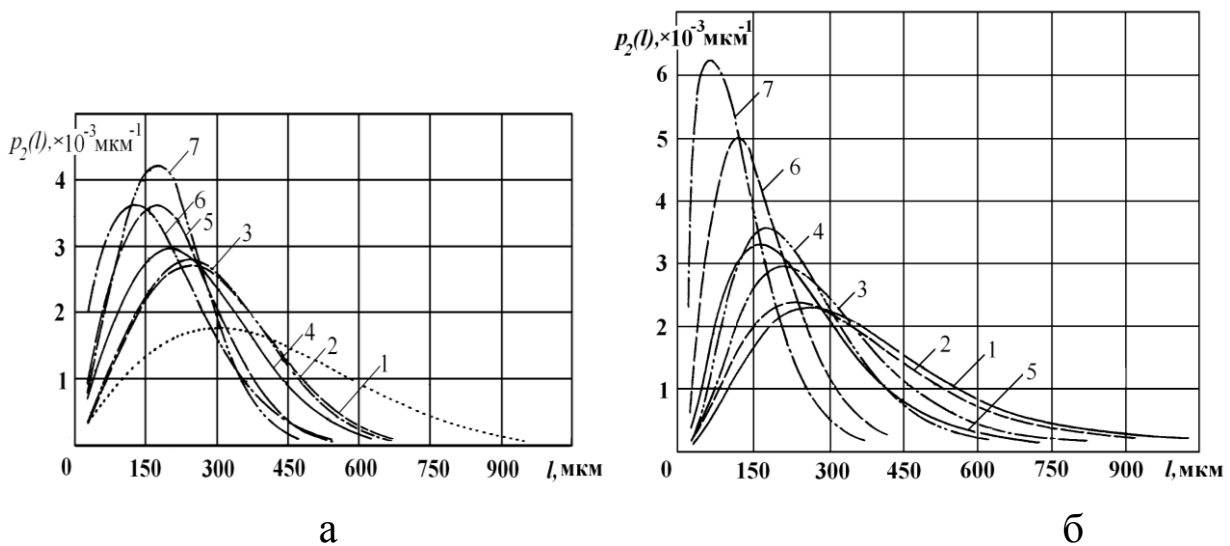


Рис. 3.3. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ УТМ-8 після змішування порошку ПТФЕ з 20% довгих (3-15 мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (а) і після 5хв. змішування полімерної композиції в МРП-1 з попередньо подрібненими (б) в МРП-1 волокнами протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

Так, під час введення вихідних довгих ВВ (3-15мм) в ПТФЕ і наступного змішування полімерної композиції в МРП-1 на протязі 3-30 хв. Параметри об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами зв'язані з часом змішування t_1 [хв.] рівняннями:

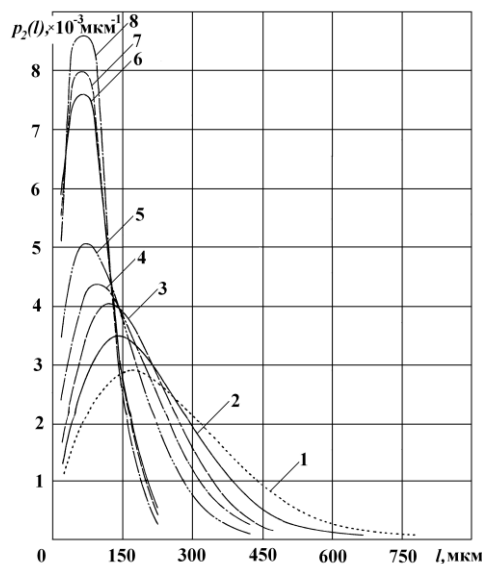


Рис. 3.4. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ після 80 с змішування волокон довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 і наступним 5 хв. змішуванням з 80% порошку АПА фенілон С-2 в МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20; 8 – 30; 9 – 0.

$$\alpha [\text{мкм}] = 534,9 - 41,59 t_1 + 1,873 t_1^2 - 0,029 t_1^3; \quad (3.18)$$

$$\delta = 1,529 + 1,468 \cdot 10^{-1} t_1 - 1,103 \cdot 10^{-2} t_1^2 + 2,143 \cdot 10^{-4} t_1^3. \quad (3.19)$$

Ці ж параметри пов'язані з часом попереднього подрібнення t_2 [хв.] волокон в МРП-1 на протязі 3-30 хв. і подальшого їх змішування 5 хв. з порошком ПТФЕ рівняннями:

$$\alpha [\text{мкм}] = 528,4 - 31,34 t_2 + 0,915 t_2^2 - 0,011 t_2^3; \quad (3.20)$$

$$\delta = 1,583 + 1,143 \cdot 10^{-1} t_2 - 7,981 \cdot 10^{-3} t_2^2 + 1,351 \cdot 10^{-4} t_2^3. \quad (3.21)$$

Відповідно, і властивості полімерних композитів повинні таким же чином залежати від часу подрібнення і його параметрів. Тому результати, отримані в лабораторних умовах, будуть відрізнятися від результатів аналогічних досліджень, проведених у промислових умовах або на різних типах промислових агрегатів, наприклад, дисмембраторі та дезінтеграторі, у той же час, як параметри розподілу волокон є інваріантними до типу дробарки та змішувача.

3.1.3. Залежність фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену та вуглецевих волокон від параметрів об'ємного розподілу вуглецевих волокон

Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості (A_k , кДж/м²), міцності під час розтягу (σ_{BK} , МПа) та відносного подовження під час розриву (ϵ_k , %) полімерного композиту на основі ПТФЕ і 20% (мас.) ВВ УТМ-8 з параметрами числового та об'ємного розподілу Вейбулла та гамма-розподілу волокон знайдені за методом множинної регресії Брандона [11, 261].

Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона [11, 261] у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \quad (3.22)$$

де $f_j(x_i)$ – будь-яка функція величини x_i .

Так як порядок розташування чинників x_1 і x_2 у виразі (3.22) впливає на точність обробки результатів експерименту, то виходили з того, що, чим більший вплив чинника x_i на функцію y_j , тим менший був порядковий номер j . Силу впливу x_i на y_j визначали за

абсолютною величиною коефіцієнта кореляції (табл. 3.1). Виявилось, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм⁻¹] сильніше впливають на y_j (A_K [кДж/м²]; σ_{BK} [МПа]; ϵ_K [%]), ніж безрозмірні параметри розподілу Вейбулла δ і гамма-розподілу θ . Вигляд функції $f_j(x_i)$ і коефіцієнт a визначали за такою процедурою. За даними результатів експериментів будували емпіричний розподіл, усереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілом перевіряли за критерієм Пірсона [213].

Таким чином, знаходили значення параметрів числового і об'ємного (масового) розподілу Вейбулла α , δ та гамма-розподілу λ , θ дискретних ВВ за довжинами. Вигляд функції $f_j(x_i)$ вибирали за допомогою побудови емпіричних ліній регресії у такій послідовності.

Таблиця 3.1

Коефіцієнти кореляцій величин показників властивостей полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% ВВ з параметрами об'ємного (масового) розподілу ВВ за довжинами *

Показник	Розподіл Вейбулла		гамма-розподіл	
	α , мкм	δ	λ , мкм ⁻¹	θ
σ_{BK} , МПа	0,90/0,97	0,62/0,34	-0,98/-0,98	-0,79/0,49
ϵ_K , %	-0,96/-0,99	-0,47/-0,24	0,99/0,99	0,89/-0,30
A_K , кДж/м ²	-0,83/-0,89	-0,65/-0,54	0,93/0,91	0,70/-0,68

* Чисельник – під час ведення на змішування довгих волокон; знаменник – під час введення на змішування попередньо подрібнених волокон.

За даними (A_K , σ_{BK} і ϵ_K та α , δ і λ , θ) будували залежність y від x_i (α , λ). Емпірична лінія регресії показала, що у всіх випадках функцію $f_1(x_1)$ варто шукати у вигляді параболи другого порядку:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2, \quad (3.23)$$

де коефіцієнти b_0 , b_1 , b_{11} знаходили за методом найменших квадратів.

Далі за формулою:

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (3.24)$$

розраховували вибірку величини y_1 і будували кореляційне поле і емпіричну лінію регресії $y_1 = f(x_2)$. Для неї добрим наближенням є лінійне рівняння регресії:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1 x_2, \quad (3.25)$$

де коефіцієнти a_0, a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Така процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2 :

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f(x_1) \cdot f(x_2)}. \quad (3.26)$$

Отримана величина y_2 не залежала від чинників x_1, x_2 і визначала

коефіцієнт a вихідного рівняння: $y_2 = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}, \quad (3.27)$

де N – обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a(b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2) \cdot (a_0 + a_1 x_2). \quad (3.28)$$

Рівняння мали такий вигляд:

а) під час змішування довгих ($l = 3-15$ мм) волокон з порошком ПТФЕ в МРП-1 на протязі 3-30 хв.:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_K = (229,35 - 1,708 \alpha + 3,503 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,343 - 0,258 \delta) \quad (3.29)$$

$$\sigma_{BK} = (-0,996 + 0,2073 \alpha - 3,806 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,731 + 0,196 \delta); \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(3,0886 - 1,7067 \cdot 10^{-2} \alpha + 2,2392 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (1,1643 - 0,1354 \delta)]\}; \quad (3.31)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_K = 1,0011(199,74 - 0,864 \alpha + 1,045 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (3,964 - 1,518 \delta); \quad (3.32)$$

$$\sigma_{BK} = 0,9999(-0,312 + 0,129 \alpha - 1,504 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (-0,365 + 0,7 \delta); \quad (3.33)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(3,309 - 1,273 \cdot 10^{-2} \alpha + 1,224 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (2,494 - 0,774 \delta)]\}; \quad (3.34)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_K = (79,573 - 1,061 \cdot 10^4 \lambda + 4,944 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (1,249 - 6,245 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.35)$$

$$\sigma_{BK} = (25,093 + 6,773 \cdot 10^2 \lambda - 4,74 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,835 + 4,226 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(-0,658 + 68,307\lambda + 1,325 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (-0,466 + 0,372 \theta)]\}. \quad (3.37)$$

б) під час змішування 5 хв. зразків полімерної композиції попередньо подрібнених ВВ (3-30хв.) з порошком ПТФЕ в МРП-1:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_K = (224,36 - 1,769 \alpha + 3,882 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (0,820 + 0,134 \delta); \quad (3.38)$$

$$\sigma_{BK} = (10,919 + 9,525 \cdot 10^{-2} \alpha - 1,462 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,946 + 3,912 \cdot 10^{-2} \delta); \quad (3.39)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(2,0583 - 0,3868 \cdot 10^{-2} \alpha - 0,9684 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,9948 + 0,3968 \cdot 10^{-\delta})]\}; \quad (3.40)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_K = (258,8 - 1,347 \alpha + 1,906 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,498 - 0,254 \delta); \quad (3.41)$$

$$\sigma_{BK} = (7,833 + 8,231 \cdot 10^{-2} \alpha - 9,588 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,729 + 0,142 \delta); \quad (3.42)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(2,4869 - 5,7509 \cdot 10^{-3} \alpha + 2,1824 \cdot 10^{-6} \alpha^2) \times (1,0455 - 2,3848 \cdot 10^{-\delta})]\}; \quad (3.43)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_K = (84,851 - 1,15 \cdot 10^4 \lambda + 5,26 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (0,939 + 2,113 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.44)$$

$$\sigma_{BK} = (25,24 + 2,273 \cdot 10^2 \lambda - 2,33 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,848 + 4,666 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.45)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(-0,221 + 88,818\lambda - 0,3211 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (0,9887 + 3,5211 \cdot 10^{-3} \theta)]\}. \quad (3.46)$$

У рівняннях (3.29)-(3.46): A_K [кДж/м²]; σ_{BK} [МПа]; ε_K [%]; α [мкм]; λ [мкм⁻¹]; δ і θ [безрозмірні].

Аналіз рівнянь (3.29-3.46) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

На рис. 3.5 зображено залежність питомої ударної в'язкості (A_K) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази (ВВ) після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м².

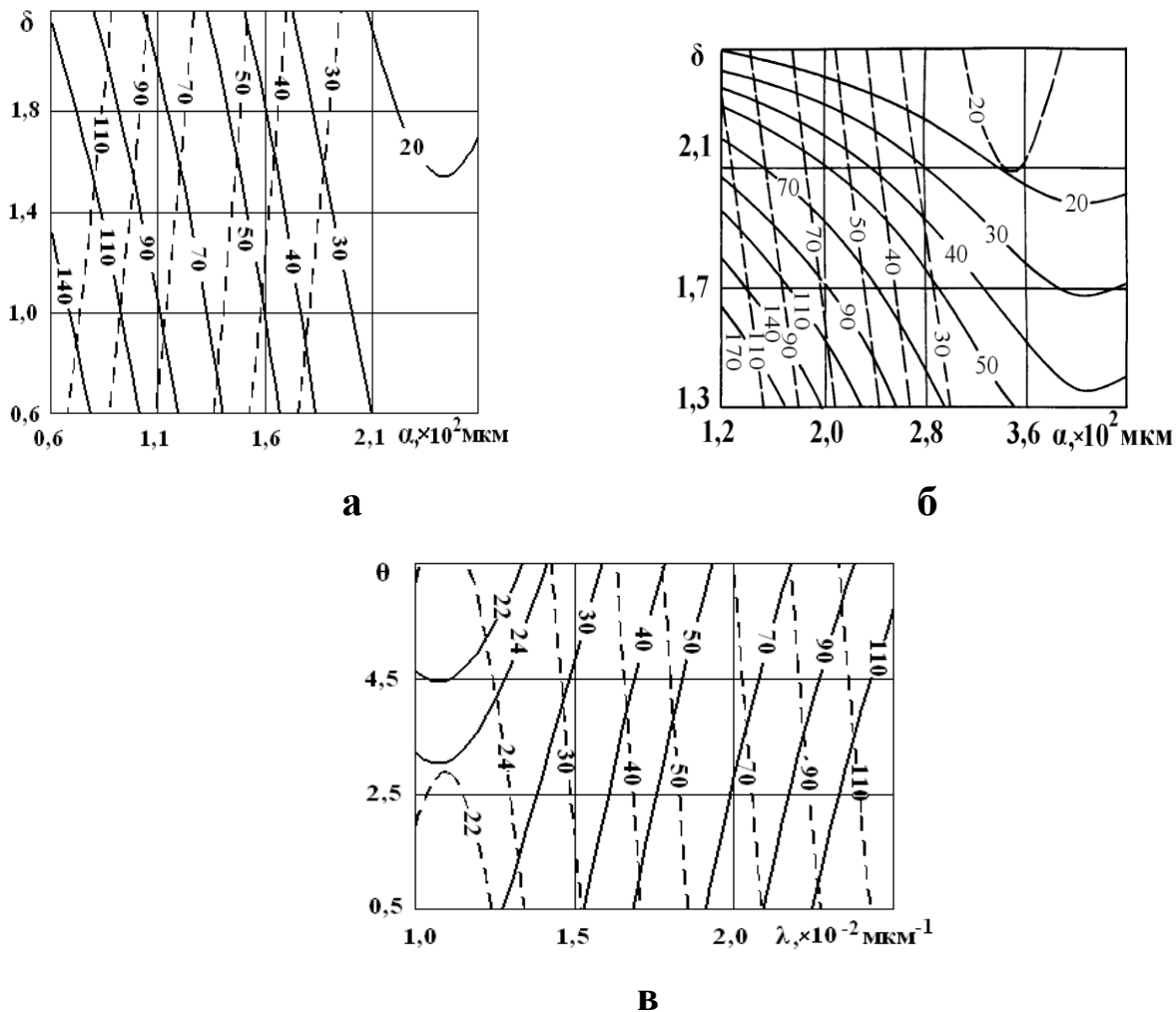


Рис. 3.5. Залежність питомої ударної в'язкості зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% вуглецевого волокна від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м².

Аналіз цих результатів показує, що під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування за другою технологією питома ударна в'язкість полімерного композиту (рис. 3.5а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (крисковані

лінії) і зменшується від 140 до 20 кДж/м² із його зростанням від 60 до 120 мкм при $\delta = 0,6-2,2$.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією) питома ударна в'язкість зразків композиту більшою мірою теж залежить від розмірного параметру розподілу α (суцільні лінії), але зміна безрозмірного параметру числового розподілу Вейбулла теж впливає на показник A_k : під час зменшення α від 220 до 60 мкм та δ – від 2,2 до 0,6 A_k зростає від 20 до 140 кДж/м².

Залежність питомої ударної в'язкості зразків композиту від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 3.5 б) має інший характер. Як видно з рис. 3.5 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких ВВ дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) і зменшується від 110 до 30 кДж/м² із його зростанням від 120 до 300 мкм при $\delta = 1,3-2,5$. В межах $\alpha = 300-440$ мкм і $\delta = 2,0-2,5$ ця залежність стає двопараметричною. Під час введення довгих ВВ дисперсної фази на змішування (за першою технологією) питома ударна в'язкість значно залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням δ від 1,3 до 2,5 і α від 120 до 440 мкм A_k зменшується від 170 до 20 кДж/м²

Як видно з рис. 3.5 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування композиції за другою технологією питома ударна в'язкість зразків композиту залежить майже від одного розмірного параметру λ об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії). Під час зростання λ від $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ A_k теж зростає від 30 до 110 кДж/м² за $\theta = 0,5-6,5$. Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма-розподілу впливає на показник A_k лише за $\lambda = (1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹.

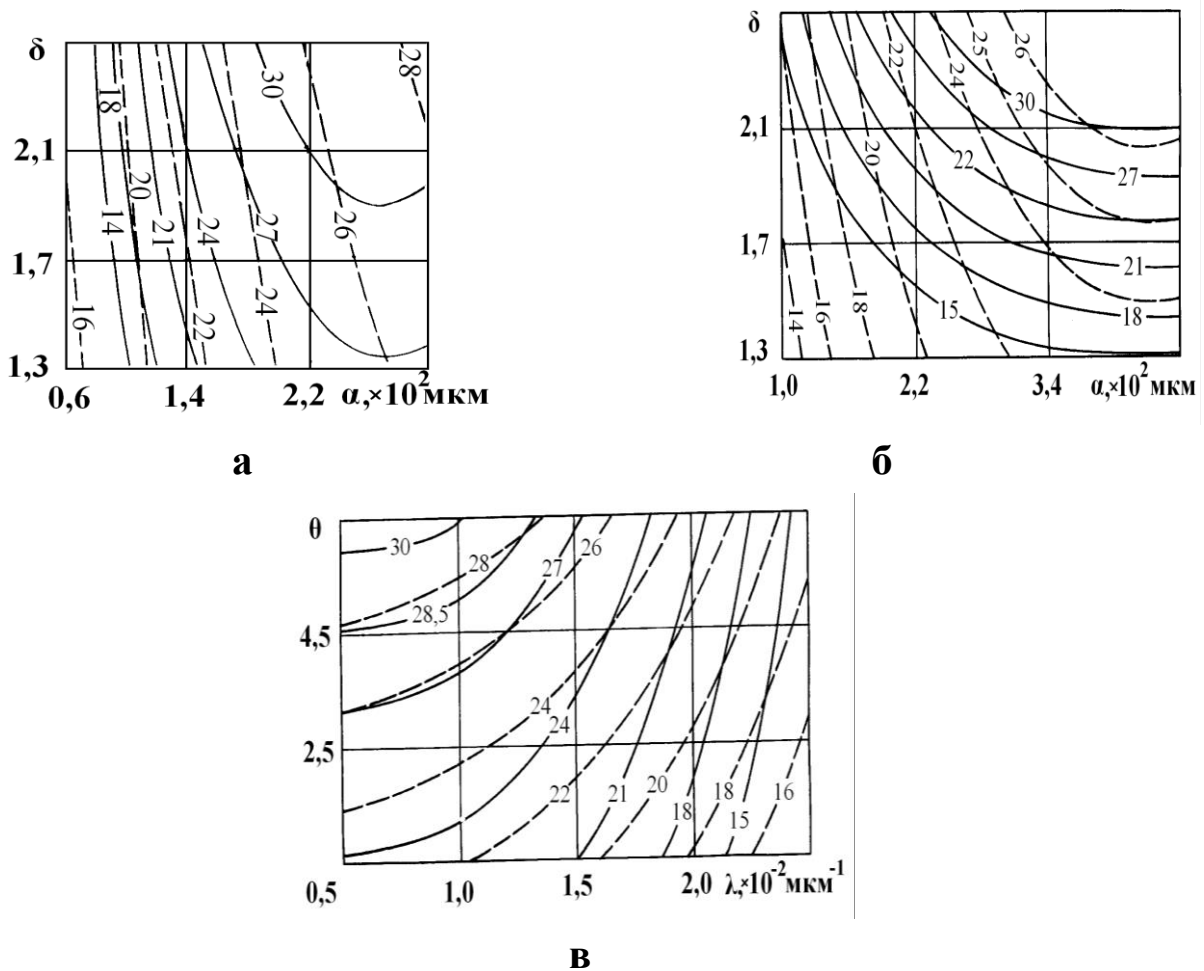


Рис.3.6. Залежність міцності під час розтягу зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% вуглецевих волокон від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 впродовж 3-30 хв. (суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами впродовж 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності під час розтягу в МПа.

Під час введення довгих волокон у ПТФЕ, в процесі змішування за першою технологією значення A_k більшою мірою також залежать від одного розмірного параметру λ розподілу (суцільні лінії): під час зростання λ від $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ A_k теж зростає від 30 до 110 кДж/м². Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма-розподілу теж впливає на показник A_k при $\lambda = (1,0-1,2) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹. Із зменшенням θ від 5,0 до 0,5 A_k зростає від 22 до 30 кДж/м².

На рис. 3.6 зображено залежність міцності під час розтягу (σ_{BK}) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази (ВВ) після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності під час розтягу у МПа.

Як видно з рис. 3.6 а, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування (за другою технологією) міцність під час розтягу зразків композиту залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (крисковані лінії) і зростає від 16 до 26 МПа із його зростанням від 60 до 280 мкм за $\delta = 1,3-2,5$.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази, які підпорядковані нормальному закону розподілу за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування з ПТФЕ за першою технологією, міцність під час розтягу зразків композиту спочатку залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії): σ_{BK} зростає від 14 до 24 МПа із зростанням α від 60 до 180 мкм за $\delta = 1,3-2,5$. Із зростанням значень σ_{BK} від 24 до 30 МПа залежність від двох параметрів розподілу також зростає.

Залежність міцності під час розтягу від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 3.6 б) має інший характер. Під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази в процесі змішування композиції (за другою технологією) σ_{BK} зразків композиту залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані

лінії) за $\alpha = 220-460$ мкм і $\delta = 1,5-2,5$: із зростанням α і δ міцність під час розтягу незначно зростає від 24 до 26 МПа.

Під час зростання α від 100 до 300 мкм σ_{BK} теж зростає від 14 до 22 МПа за $\delta = 1,3-2,5$, тобто залежність є однопараметрична. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування композиції(за першою технологією) міцність під час розтягу зразків композиту залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії). Із зростанням α від 100 до 460 мкм і δ від 1,3 до 2,5 σ_{BK} зразків композиту теж зростає від 15 до 30 МПа.

Як видно з рис. 3.6 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування композиції(за другою технологією) міцність під час розтягу зразків композиту залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії). σ_{BK} зразків композиту зменшується від 28 до 16 МПа із зростанням розмірного параметру λ від $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ та із зменшенням безрозмірного – θ від 6,5 до 0,5.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування композиції (за першою технологією) значення міцності під час розтягу зразків композиту залежать також від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії). Зі зменшенням значень σ_{BK} зразків композиту від 21 до 15 МПа залежність від одного розмірного параметру λ зростає.

На рис. 3.7 зображено залежність відносного подовження під час розриву (ϵ_{K}) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а), об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування композиції порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії)

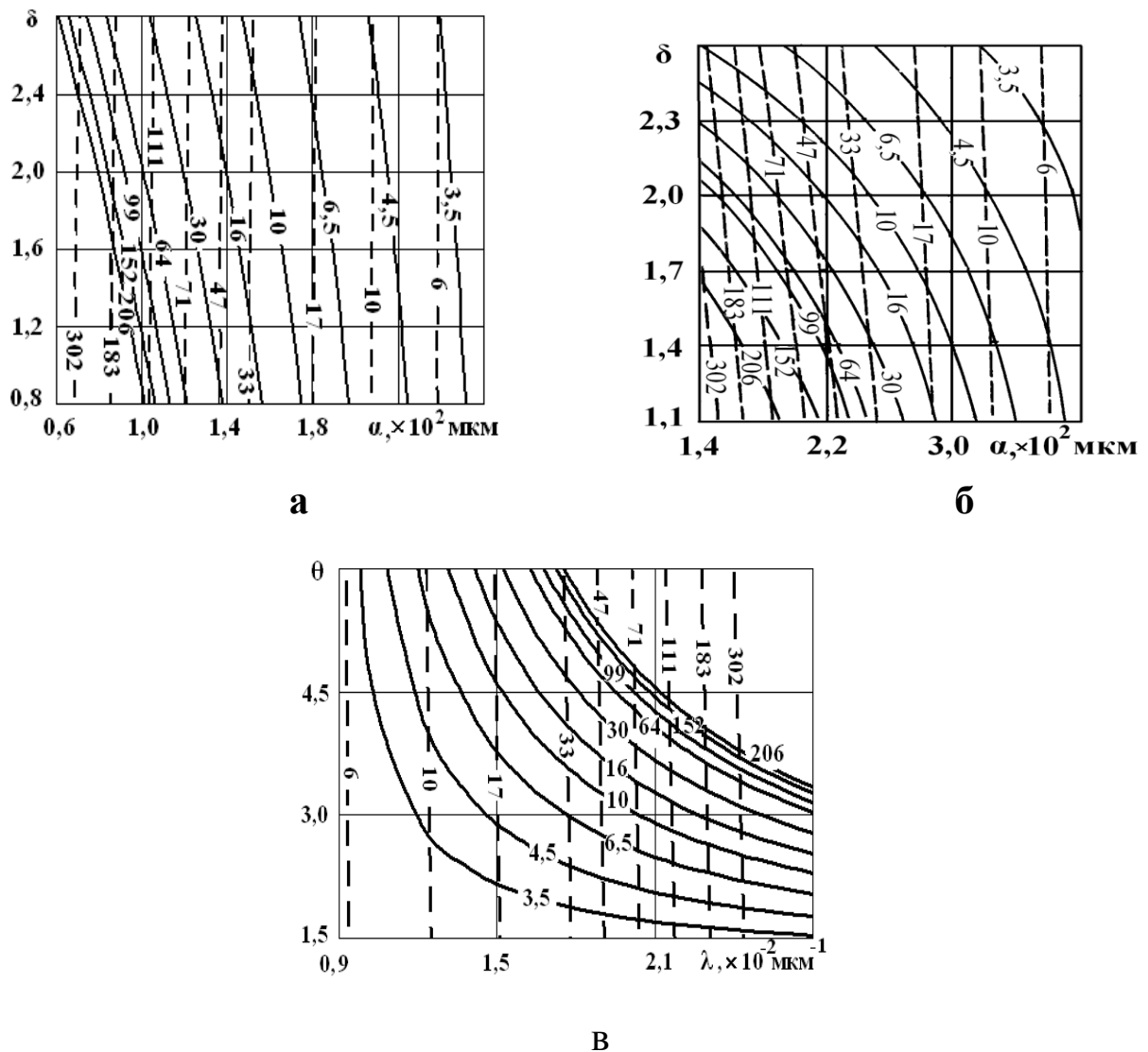


Рис. 3.7. Залежність відносного подовження під час розриву зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування композиції порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії).

На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження під час розриву у %.

та після 5 хв. змішування композиції в МРП-1, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження під час розриву у %.

Аналіз результатів рис. 3.7 показує, що під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) відносне подовження під час розриву зразків композиту (рис. 3.7 а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із його зростанням від 60 до 260 мкм за $\delta = 0,8-2,8$.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування композиції (за першою технологією) відносне подовження під час розриву зразків композиту більшою мірою теж залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії) і також різко зменшується від 206 до 3,5 % із його зростанням від 100 до 240 мкм за $\delta = 0,8-2,8$. Можна зробити висновок, що наповнений 20% ВВ ПТФЕ за показником ϵ_k наближається до ненаповненого ПТФЕ.

Як видно з рис. 3.7 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування композиції (за другою технологією) відносне подовження під час розриву зразків композиту залежить тільки від одного розмірного параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6 % із його зростанням від 140 до 360 мкм за $\delta = 1,1-2,6$.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування композиції (за першою технологією) відносне подовження під час розриву зразків композиту залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії). Із зростанням α від 140 до 380 мкм і δ – від 1,1 до 2,6 ϵ_k зменшується від 206 до 3,5 %.

Як видно з рис 3.7 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування композиції (за другою технологією) відносне подовження під час розриву зразків композиту залежить лише від одного розмірного параметру об'ємного

(масового) гамма-розподілу (крисковані лінії), і різко зростає від 6 до 302% із його зростанням від $0,9 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ за $\theta = 1,5-5,0$.

Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування композиції (за першою технологією) значення ϵ_k залежать від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії). При зростанні λ від $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $2,7 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ і θ від 1,5 до 5,0 ϵ_k зразків композиту значно зростає від 3,5 до 206%.

У табл. 3.2 приведені результати статистичної оцінки властивостей (міцності під час розтягу σ_B , та густини ρ) складних полімерних композитів на основі дисперсійного середовища ПТФЕ та однокомпонентної дисперсної фази: на основі карбонізованого за 1123 К ВВ УТМ-8 (КВ) з вмістом 15% (флубон-15); 20% (флубон-20); омідненого КВ (флубон-20М) та багатокомпонентної дисперсної фази на основі КВ УТМ-8 та з добавкою: графіту С-1 (флубон ГС-1); коксу (флубон-К15ВВ5); графіту С-1+MoS₂ (флубон ДМГ-С-1); MoS₂+графітованого за 2673К волокно (ГВ) ТГН-2м (флубон ДМА); MoS₂ + ГВ ТГН-2м+КВ УТМ-8 (флубон ДМ).

Зразки складних полімерних композитів, що отримані за хемо-термо-механоактиваційною (ТХМА) технологією (друга технологічна схема) за однакових часу подрібнення ВВ та часу змішування полімерної композиції в МРП-1. Як видно з табл. 3.2, зміна складу композиту певною мірою вплинула на його фізико-механічні властивості: $\bar{\sigma}_{BK} = 21,35-26,28$ МПа ($\gamma = 5,03-7,12$ %) і $\bar{\rho} = 1970-2033$ кг/м³ ($\gamma = 1,97-2,47$ %) (для однокомпонентної дисперсної фази) та $\bar{\sigma}_{BK} = 17,95-21,99$ МПа ($\gamma = 4,12-10,10$ %) і $\bar{\rho} = 2018-2189$ кг/м³ ($\gamma = 1,67-2,92$ %) (для дво- і трикомпонентної дисперсної фази).

3.2. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду

3.2.1. Розподіл за розмірами частинок графітів

1. Для дисперсних графітів (табл. 1.4), які мають різний розподіл розмірів частинок в кількох напрямках і зольність, яка змінюється в широкому інтервалі, необхідно визначити їх параметри розподілу за розмірами та залежність фізико-механічних, включаючи й трибологічних, властивостей полімерних композитів від розмірів частинок графітів та їх зольності.

Таблиця 3.2

Статистична оцінка фізико-механічних показників властивостей складної колоїдної системи на основі ПТФЕ, вуглецевих волокон та порошків неорганічних речовин за 15 партіями та 20 зразками у кожній партії

Показник	Числова характеристика	Полімерний композит «флубон»							
		вміст дисперсної фази, %							
	однокомпонентна			трикомпонентна			двокомпонентна		
	дисперсна фаза	15	20	20-М	K15BV5	ГС-1	ДМА	ДМГ-С1	ДМ
	КВ	КВ	Су-КВ	кокс+КВ	графіт+КВ	MoS ₂ +ГВ	графіт+MoS ₂ +КВ	MoS ₂ +КВ+ГВ	
σ _в , МПа	\bar{x} , од.	26,28	25,71	21,35	21,99	20,28	18,48	19,12	17,95
	S ² , од. ²	3,34	1,67	2,34	1,19	1,62	1,88	0,81	0,55
	S, од.	1,83	1,29	1,52	1,09	1,27	1,88	0,90	0,74
	γ, %	6,95	5,03	7,12	4,97	6,26	10,10	4,71	4,12
	x _{min} , од.	23,07	23,45	18,69	20,08	18,05	15,19	17,54	16,65
ρ, кг/м ³	\bar{x} , од.	2033	1970	1969	2057	2018	2129	2074	2189
	S ² , од. ²	2246	1517	2370	1189	3478	1886	1747	3603
	S, од.	47,39	38,94	48,68	34,47	58,97	43,43	41,79	60,02
	γ, %	2,33	1,97	2,47	1,67	2,92	2,04	2,01	2,74
	x _{min} , од.	1969	1917	1903	2010	1938	2070	2017	2108

2. Об'єктом дослідження вибрані полімерні композити на основі дисперсійного середовища – ароматичного поліаміду (АПА) фенілон С-2 (продукт поліконденсації метафенілендіаміну і дихлорангідридів ізофталевої (60%) і терефталевої (40%) кислот [224]) та дисперсної фази з природних графітів різних марок (табл. 1.4), які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю мливу (дисперсністю) та штучно отриманих графітів: АРВ; графіту, покритого піровуглецем; пірографіту; вуглецем, термообробленим за температури 1773 К (АО-1500). Зразки полімерного композиту для дослідження діаметром 10 мм і висотою 15 мм були виготовлені за технологією [7, 224] пресуванням порошку з полімеру і графіту.

3. Обробка результатів експериментальних даних за розподілом частинок полімерної композиції показала, що вони підпорядковані теоретичному гамма-розподілу за розмірами. Результати досліджень параметрів гамма-розподілу за периметром, шириною і діаметром частинок графітів і полімеру АПА фенілон С-2 приведені в табл. 3.3.

У табл. 3.3 позначено: λ , θ – параметри гамма-розподілу; $A_s E_x$ – показники асиметрії та ексцесу відповідно гамма розподілу; $M_2(x)$, $D_2(x)$ – математичне сподівання та дисперсія відповідно об'ємного масового гамма-розподілу; $E_2(x)$, $\sigma^2(x)$ – математичне сподівання та дисперсія відповідно числового гамма-розподілу. На рис. 3.8 приведено щільність ймовірності числового гамма-розподілу від периметру частинок графіту.

Як видно з рис. 3.8 а, основна частина периметру частинок графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 70-110 мкм, а графіту ЕУЗ-Е (крива 2) – в ділянці 20-80 мкм. За даними дискретного розподілу (табл. 1.4) електровугільні графіти марок ЕУЗ-Е та ЕУЗ-М мають основну частину розподілу в ділянках 30-400 мкм і 10-80 мкм відповідно. Як видно з рис. 3.8 б, основна частина периметру частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку великих величин 200-500 мкм (крива 1). За даними дискретного

розподілу (табл. 1.4), основна частина розподілу розміщена в ділянці 30-400 мкм.

Основна частина розподілу графіту ГЕ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці малих величин 60-180 мкм, яка є вужча, ніж за дискретного розподілу (10-200 мкм).

На рис. 3.8 в зображено щільність ймовірності числового гамма-розподілу периметру частинок АПА. Як видно з рис. 3.8в та 3.9 в, цей розподіл залежить від технологічної партії синтезу фенілону С-2: для партії 313 основна частина розподілу зосереджена на ділянці 80-220 мкм (крива 1), для партії 299 (крива 2) – на ділянці значень 50-140 мкм. При порівнянні рис. 3.8 в з рис. 3.8 а і 3.8 б видно, що частинки графітів за периметром мають близькі значення з частинками АПА. Виняток становлять тільки частинки графіту марки ГЛ-1 (КЛЗ), які є більші від частинок АПА.

На рис. 3.9 показано залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ефективного діаметру частинок. Як видно з рис. 3.9 а, основна частина діаметру графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 20-40 мкм, а графіту ЕУЗ-Е (крива 2) – в ділянці 5-30 мкм. За даними дискретного аналізу (табл. 1.4) графіти марок ЕУЗ-М та ЕУЗ-Е мають основну частину діаметру в ділянках 10-80 мкм і 30-400 мкм відповідно. При порівнянні розрахункових результатів гамма-розподілу з даними дискретного аналізу (табл. 1.4) можна побачити, що ділянка розрахункових значень значно вужча. Як видно, з рис. 3.9 б за гамма-розподілом основна частина діаметру частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку 50-140 мкм (крива 1). За даними дискретного аналізу (табл. 1.4) основна частина діаметру частинок розміщена в ділянці 30-400 мкм, яка є значно ширша, ніж за розрахунковими даними.

Основна частина діаметру частинок графіту ГЕ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці 20-60 мкм, яка є вужча, ніж за даними дискретного аналізу (10-200 мкм). На рис. 3.9 в зображено залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ефективного діаметру частинок АПА фенілон С-2. Як видно з рис. 3.9 в, основна

частина діаметру частинок фенілону С-2 (партії 313) знаходиться в межах 30-80 мкм (крива 1), для фенілону С-2 (партії 299) – 20-60 мкм. Порівнюючи рис. 3.9 в з рис. 3.9 а і 3.9 б можна зробити висновок, що частинки графітів і АПА за ефективним діаметром приблизно мають однакові середні значення.

Таблиця 3.3

Параметри гамма-розподілу графітів і ароматичного поліаміду фенілон С-2

Матеріал	Параметри гамма-розподілу							
	а) периметр, L							
	$\lambda, \text{мкм}^{-1}$	θ	As	Ex	$M_2(x), \text{мкм}$	$D_2(x), \text{мкм}^2$	$E_2(x), \text{мкм}$	$\sigma_2(x), \text{мкм}$
графіт ЭУЗ-М	0,0560	5,313	0,868	1,129	112,732	2013,07	94,875	41,16
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0051	2,500	1,265	2,400	686,28	134563,63	490,196	310,03
графіт ГЭ-4	0,0071	1,819	1,483	3,299	397,04	55921,44	256,197	189,96
графіт ЭУЗ-Э	0,0157	1,680	1,543	3,571	170,701	10872,65	107,006	82,56
фенілон С-2 (партія 313)	0,0910	2,200	1,348	2,727	351,648	38642,68	241,758	162,99
фенілон С-2 (партія 299)	0,0110	1,700	1,534	3,529	245,455	22314,05	154,545	118,53
б) ефективний діаметр, D								
графіт ЭУЗ-М	0,1560	4,650	0,927	1,290	36,218	232,17	29,808	13,82
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0130	2,050	1,397	2,927	234,615	18047,3 4	157,692	110,14
графіт ГЭ-4	0,0186	1,530	1,617	3,922	136,022	7312,98	82,258	66,50
графіт ЭУЗ-Э	0,0490	1,531	1,616	3,919	51,633	1054,14	31,245	25,25
фенілон С-2 (партія 313)	0,0315	2,460	1,275	2,439	109,841	3487,02	78,095	49,79
фенілон С-2 (партія 299)	0,0380	1,850	1,470	3,243	75,000	1973,68	48,684	35,79
в) ширина, d								
графіт ЭУЗ-М	0,3380	4,750	0,918	1,263	17,012	50,33	14,053	6,45
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0284	2,180	1,355	2,752	111,972	3942,67	76,761	51,99
графіт ГЭ-4	0,0880	2,610	1,238	2,299	41,022	466,17	29,659	18,36
графіт ЭУЗ-Э	0,0810	1,311	1,747	4,577	28,531	352,23	16,185	14,14
фенілон С-2 (партія 313)	0,0942	2,830	1,189	2,120	40,658	431,62	30,042	17,86
фенілон С-2 (партія 299)	0,0810	1,800	1,490	3,330	34,568	426,76	22,222	16,56

На рис. 3.10 показано щільність ймовірності числового гамма-розподілу ширини частинок. Як видно з рис. 3.10 а, основна частина

ширини частинок графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 10-15 мкм, тоді як за даними дискретного аналізу ця ділянка значно ширша (10-80 мкм). Для графіту ЕУЗ-Е (крива 2) основна частина ширини частинок зміщена в ділянку малих значень 2-12 мкм, відносно даних дискретного емпіричного розподілу (30-400 мкм).

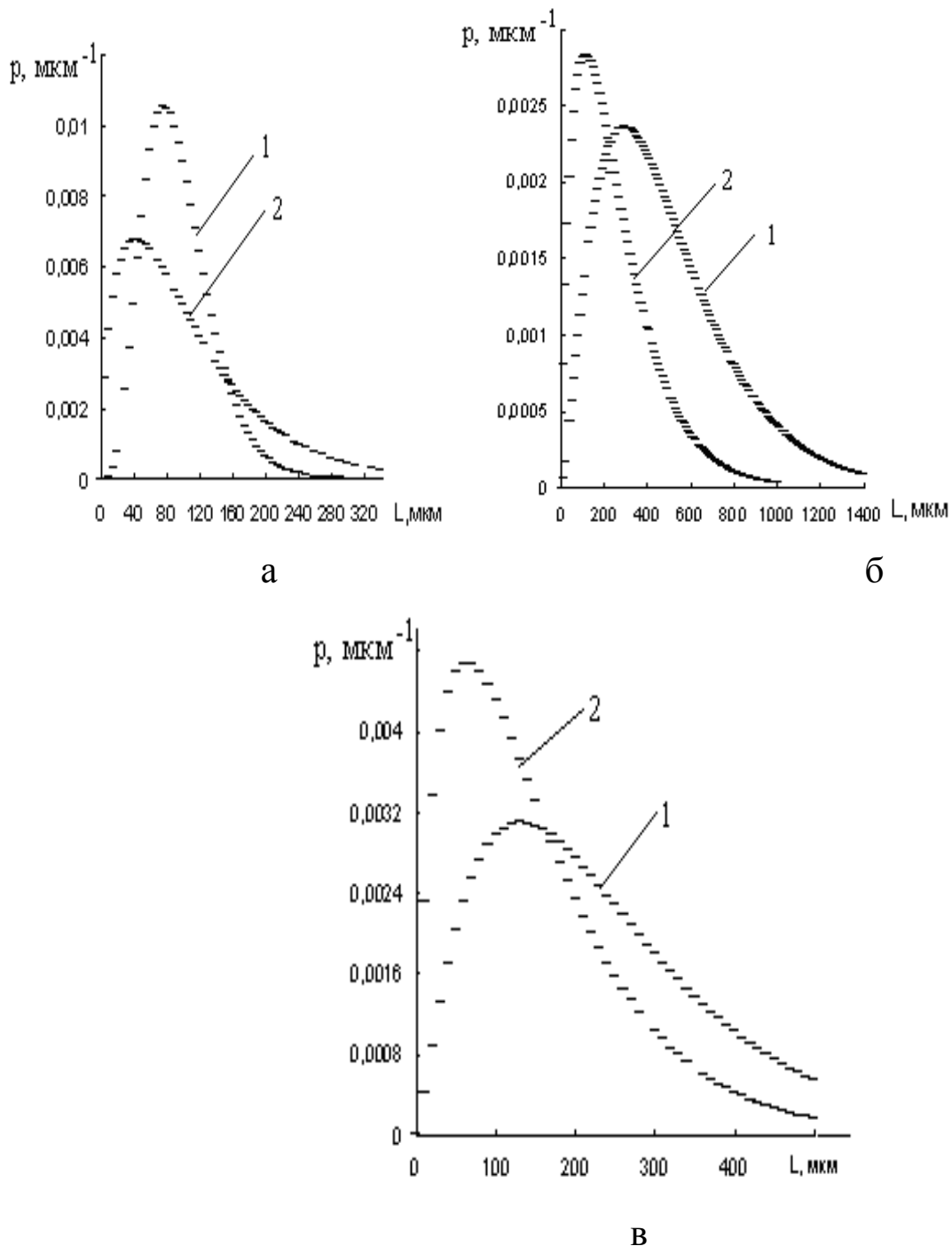


Рис. 3.8. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу периметру частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партия 313) (1); фенілон С-2 (партия 299) (2).

Як видно з рис. 3.10 б основна частина ширини частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку 30-70 мкм (крива 1). За дискретним емпіричним розподілом основна частина ширини частинок розміщена в ширшій ділянці (30-400 мкм).

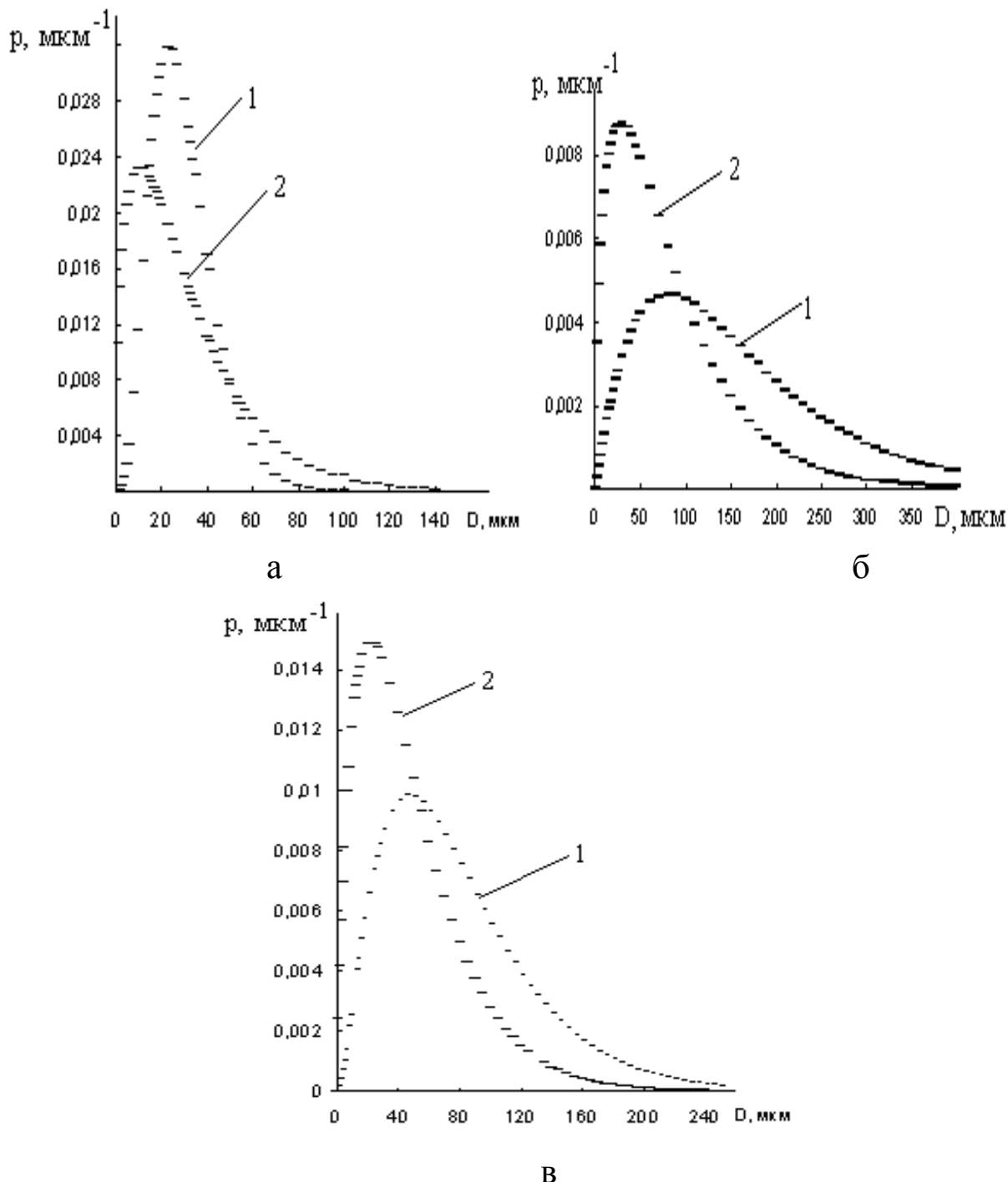


Рис. 3.9. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу ефективного діаметру частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партія 313) (1); фенілон С-2 (партія 299) (2).

Основна частина ширини частинок графіту ГЕ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці малих величин 10-30 мкм, яка є значно вузча, ніж за даними дискретного емпіричного розподілу (10-200 мкм).

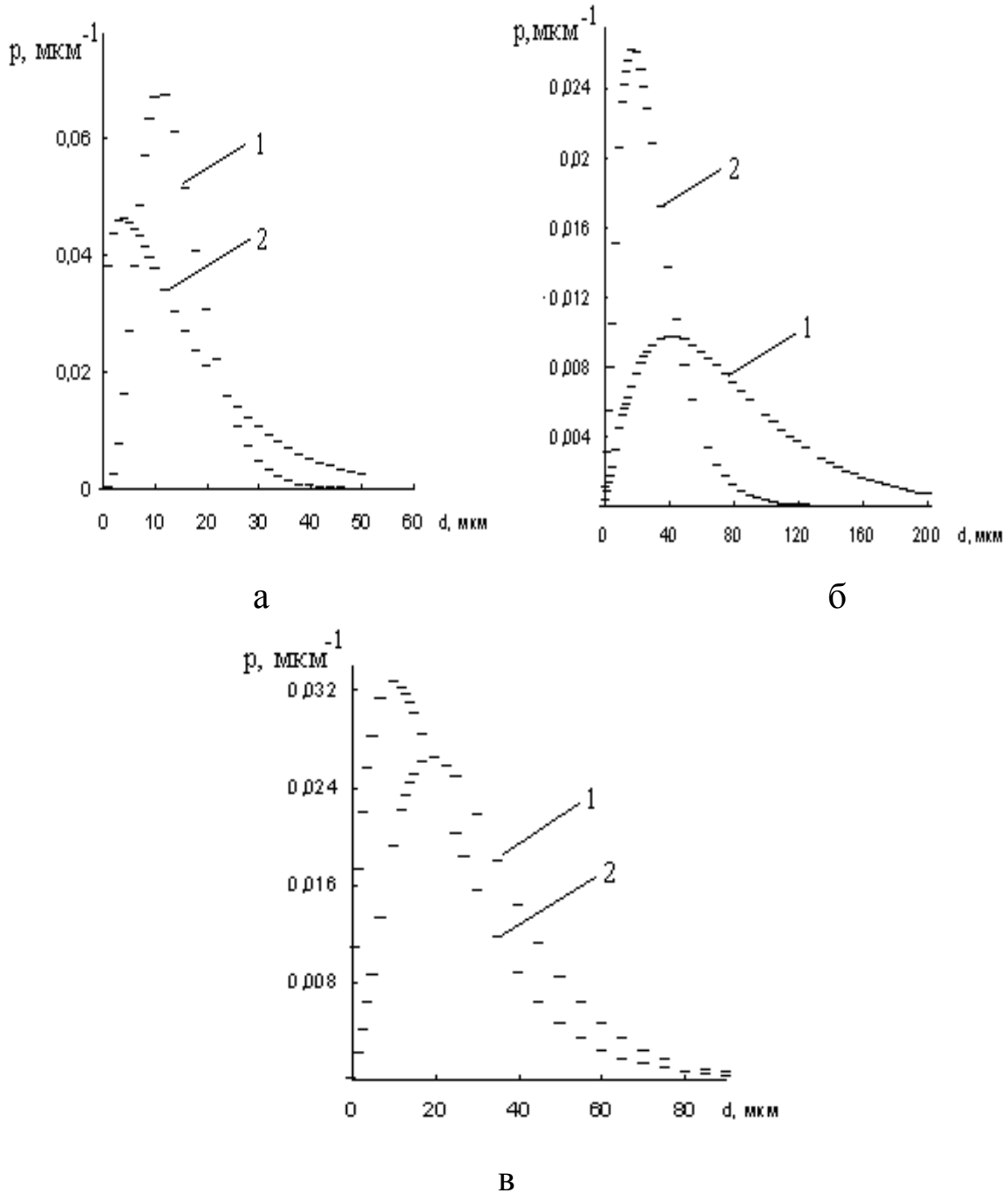


Рис. 3.10. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу ширини частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партія 313) (1); фенілон С-2 (партія 299) (2).

На рис. 3.10 в зображено залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ширини частинок АПА фенілон С-2. Аналіз цих результатів приводить до висновків, що основна частина ширини частинок розміщена в межах 15-30 мкм для партії фенілону С-2 313 (крива 1) і 10-20 мкм для партії 299 (крива 2), тобто ароматичний поліамід будь-якої партії має малі розміри за шириною. При порівнянні з рис. 3.10 а і 3.10 б видно, що всі графіти теж мають основну частину ширини частинок на ділянці малих значень. Виняток становить лише графіт ГЛ-1 (КЛЗ), який має основну частину ширини частинок у ділянці середніх значень 30-70 мкм.

3.2.2. Залежність фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів

Фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичних поліамідів сильно залежать від дисперсності, зольності і концентрації графітованих частинок дисперсної фази. Графіти із вмістом золи 5-15% відносяться до високозольних, а з вмістом 0,05-2,5% – до малозольних.

Зростання вмісту графіту від 5 до 10 % (за об'ємом) в АПА приводить до нелінійного зменшення міцності під час розтягу, а в межах 10-25 % (за об'ємом) міцність під час розтягу зменшується за лінійним законом. Із зростанням вмісту золи у високозольних графітах за однакової дисперсності міцність під час розтягу зразків полімерного композиту зростає, але роль першого чинника дещо більша, ніж дисперсності. Для малозольних графітів із зростанням вмісту золи від 0,1 до 1,5 % та із зменшенням розмірів частинок міцність під час розтягу зменшується. Міцність полімерних композитів наповнених малозольними графітами в меншій мірі залежить від зміни їх зольності, а в більшій – від дисперсності частинок.

Така ж закономірність, але в більш строгому вигляді, спостерігається для питомої ударної в'язкості: із зростанням вмісту золи у високозольних графітах питома ударна в'язкість полімерних

композитів зростає. Зменшення розмірів частинок для малозольних графітів приводить до зменшення питомої ударної в'язкості полімерних композитів. Перехід від полімеру-матриці з ударною в'язкістю 45 кДж/м^2 до полімеру з ударною в'язкістю 90 кДж/м^2 не змінює загальну закономірність зміни питомої ударної в'язкості полімерних композитів на їх основі від концентрації графіту, при цьому зміщується тільки межа початку появи лінійного показника з 2,5-5 до 10 %. У високозольних графітів для міцності під час стиску зразків полімерних композитів спостерігається та ж закономірність, що і для параметру міцності під час розтягу. Для полімерних композитів з низькозольними графітами певної закономірності за дисперсністю чи зольністю графітів не знайдено, що пов'язано із впливом інших поверхневих властивостей графітів. Лінійна залежність міцності під час стиску зразків композиту від концентрації графіту появляється з 5%-вого наповнення за об'ємом. Це можна пояснити тим, що з 5-10%-вого наповнення за об'ємом формується структура композиту, яка утворюється із появою лінійної залежності властивостей від вмісту дисперсної фази.

Відносне подовження під час розриву полімерних композитів змінюється із зростанням концентрації графітів аналогічно зміні показника міцності під час розтягу. Для таких показників, як міцності під час розтягу та стиску, відносне подовження під час розриву і питома ударна в'язкість, спостерігається загальна закономірність: під час переходу від малозольних до високозольних графітів показники механічних властивостей композиту зростають.

Для модуля пружності під час стиску спостерігається зворотня закономірність: під час переходу від високозольних до малозольних графітів цей показник зростає. Для малозольних графітів із зростанням розмірів частинок модуль пружності полімерних композитів знижується. Одночасно із зростанням дисперсності графітів зростає в цьому ряду і вміст золи. Полімерні композити, що містять графіти з однаковою зольністю, але різною дисперсністю, мають модулі пружності, які різко відрізняються один від одного.

Така ж закономірність спостерігається і для питомої ударної в'язкості та міцності під час розриву зразків полімерних композитів під час порівняння графітів з близькою зольністю. Таким чином, для малозольних графітів дисперсність є основним чинником, що визначає механічні властивості полімерних композитів. Для полімерних композитів з високозольними графітами на модуль пружності впливають обидва чинники (дисперсність і зольність), тому яскраво вираженої закономірності не спостерігається. Але під час порівняння графітів з близькою зольністю, із зростанням розміру частинок модулі пружностей зразків зростають. Для твердості зразків композитів спостерігається загальна закономірність: із зменшенням діаметру частинок графіту твердість колоїдної системи зростає. Змішування полімерної композиції з малозольними графітами у апаратах з сильним диспергуючим ефектом [(МРП-1 7000 об./хв.); дисмембратор і дезінтегратор (5000-22500 об./хв.)] приводить до різкого зменшення міцності під час розтягу і стиску та відносного подовження під час розриву із зростанням концентрації графіту до 10 % (за об'ємом). У цьому випадку зберігається загальна закономірність, яка властива малозольним графітам: із зростанням розміру частинок графіту міцність під час розтягу і стиску, а також відносне подовження під час розриву зразків, зростають.

3.2.3. Залежність трибологічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів

1. Трибологічні властивості зразків твердих полімерних композитів визначали за двома схемами фрикційного контакту:

- **схема 1** (режим сталих питомих навантажень): три зразки діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,05$ мм контактували з поверхнею із сталі 45 термообробленою до НВ $4,5 \pm 0,18$ ГПа, $R_{a0} = 0,22 \pm 0,02$ мкм при нормальному навантаженні на один зразок $N_i = 235,5$ Н, питомому навантаженні $p = 3$ МПа, швидкості ковзання $v = 0,5$ м/с за температури металевої поверхні $T = 237 \pm 2$ К, шлях тертя 60 км.

- **схема 2** (режим змінних граничних навантажень): три зразки діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,05$ мм з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом 6,35 мм контактували сферами з поверхнею сталі 45 термообробленою до $HV = 4,5 \pm 0,2$ ГПа, $R_a = 0,20 \pm 0,3$ мкм) при нормальному навантаженні на зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $v = 0,3$ м/с, температурі металевої поверхні $T = 323 \pm 1$ К. Шлях тертя першого етапу $S_1 = 0 \dots 4$ км (питоме навантаження змінювалося від $p_0 \approx HV$ полімерного зразка до $p_1 \approx 30-40$ МПа) і другого етапу $S_2 = 4-16$ км (питоме навантаження змінювалося від $p_1 \approx 30-40$ МПа до $p_2 \approx 20-25$ МПа). Шорсткість поверхні визначали за R_a за допомогою профілометра–профілографа ВЭН «Калибр» моделі 201.

2. Вплив зольності і дисперсності графітової дисперсної фази на зносостійкість зразків полімерного композиту. Дослідження впливу зольності і дисперсності графітової дисперсної фази на фрикційну міцність АПА показали (рис. 3.11), що обидва чинники впливають приблизно однаково. Встановлені закономірності для міцності під час розтягу і стиску, питомої ударної в'язкості, відносного подовження під час розриву спостерігаються і для трибологічних властивостей, що виявлені в режимі граничних навантажень: із зменшенням зольності і дисперсності для малозольних графітів та із зростанням зольності і дисперсності високозольних графітів відносна зносостійкість $\left(\frac{1}{I_K} / \frac{1}{I_{II}} = \frac{I_{II}}{I_K}\right)$, де I_K , I_{II} – інтенсивність зношування полімерного композиту та полімеру-матриці відповідно) зразків композиту зростає. Мінімум фрикційної міцності спостерігається за 1,5-5% вмісту золи графіту. За вибраним методом дослідження зносостійкість зразків полімерних композитів має міцний зв'язок з комплексом об'ємних механічних властивостей. Величини обох показників визначаються адгезійними взаємодіями на межі розділу частинок полімеру-матриці (дисперсійного середовища)

і дисперсної фази, тобто поверхневими властивостями і дисперсністю дисперсної фази.

Таким чином, для створення оптимальної структури полімерного композиту твердої колоїдної системи на основі АПА можливе введення двох типів графітових дисперсних фаз: високозольних низькодисперсних і малозольних високодисперсних (1:1). Кількість кожного типу графіту може бути не більше однієї.

Перевірка цієї гіпотези (рис. 3.12) показала, що для сумішей графітів спостерігається синергетичний ефект зростання зносостійкості зразків полімерного композиту: зносостійкість під час введення сумішей графітів відрізняється від обчисленої за правилом адитивності у 2-5 разів (перша ділянка зношування) і у 2-14 разів (друга ділянка зношування).

Дослідження залежності зносостійкості зразків полімерного композиту на основі АПА від об'ємного вмісту малозольних графітів показали, що для другої ділянки зношування (рис. 3.13 б) існує сильна залежність величини оптимального вмісту від природи, дисперсності графіту і технології змішування полімерної композиції: для графіту ГСМ-1 оптимальний вміст дорівнює 9 об.% (за об'ємом), для ЭУЗ-М – 13 об.%, для С-1 – 17 об.%.

Для першої ділянки зношування (рис. 3.13 а) тип графіту і дисперсність у меншій мірі впливають на оптимальний вміст дисперсної фази у полімері-матриці: для графіту ГСМ-1 оптимальний вміст дорівнює 12,5 об.%, для ЭУЗ-М – 14,5 об.%, для С-1 – 16,5 об.%.

Таким чином, зростання вмісту золи за одночасного зростання вихідної дисперсності зміщує оптимальний вміст графітів в ділянку малих значень вмісту дисперсної фази. Тоді як для одного і того ж графіту зростання дисперсності у процесі змішування з порошком полімеру зміщує і одночасно звужує ділянку оптимального вмісту в бік більшого вмісту дисперсної фази.

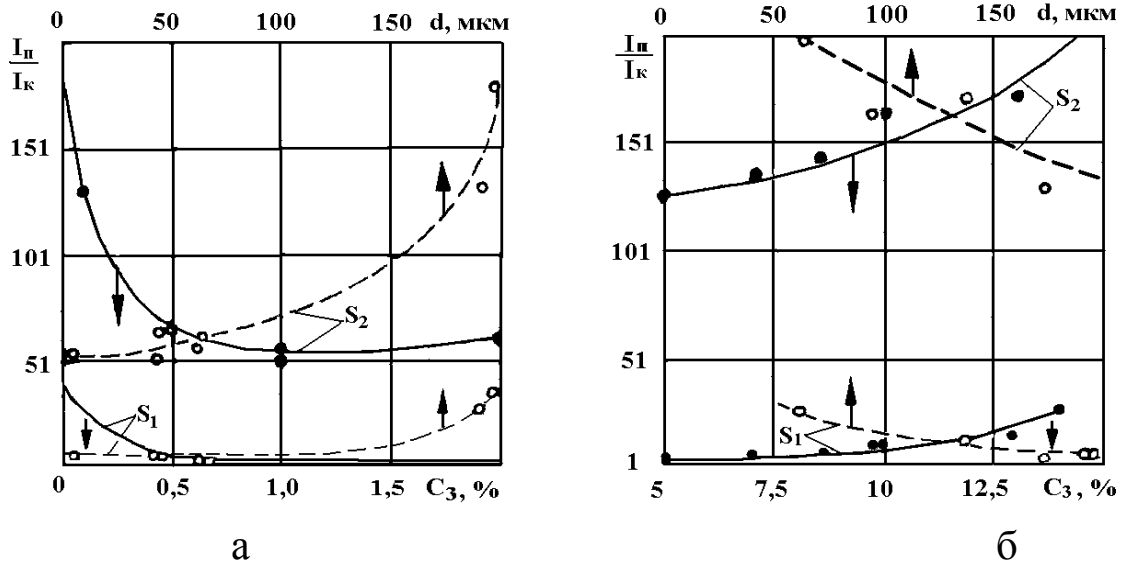


Рис. 3.11. Залежність відносної зносостійкості полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 і 14 % графітової дисперсної фази від вмісту золи і дисперсності малозольних (а) і високозольних (б) графітів під час трибологічних випробувань зразків композиту по сталі 45 ($\{A\}$):
 $S_1 = 0...4\text{км}$; $S_2 = 4...16\text{км}$).

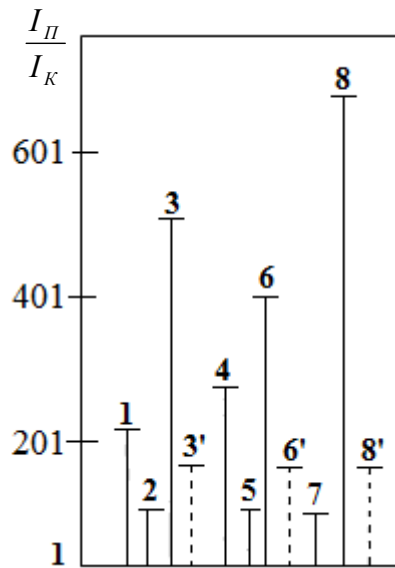


Рис. 3.12. Синергетичний ефект зростання зносостійкості АПА за 12 % наповнення сумішшю графітів: 1 – ГТ-2 [$C_3 = 8,5\%$; $d = 200\text{ мкм}$ (70%); $\Delta d = 100...600\text{ мкм}$]; 2 – С-1 [$C_3 = 1,5\%$; $d = 4\text{ мкм}$; $\Delta d = 1...70\text{ мкм}$]; 3 – суміш ГТ-2 і С-1 у співвідношенні 7:5; 4 – ГЭ-4 [$C_3 = 14\%$; $d = 63\text{ мкм}$ (45%); $\Delta d = 10...200\text{ мкм}$]; 5 – ЭУЗ-М [$C_3 = 0,5\%$; $d = 45\text{ мкм}$ (80%); $\Delta d = 10...80\text{ мкм}$]; 6 – суміш ГЭ-4 і ЭУЗ-М у співвідношенні 7:5; 7 – ГК-1 [$C_3 = 1\%$; $d = 16\text{ мкм}$ (80%); $\Delta d = 3...40\text{ мкм}$]; 8 – суміш ГЭ-4, ГТ-2, ГК-1 у співвідношенні 6:3, 5:2,5 (крискована лінія – значення зносостійкості, обчислені за правилом адитивності; умови випробувань див. рис. 3.11, $S_2 = 4...16\text{ км}$).

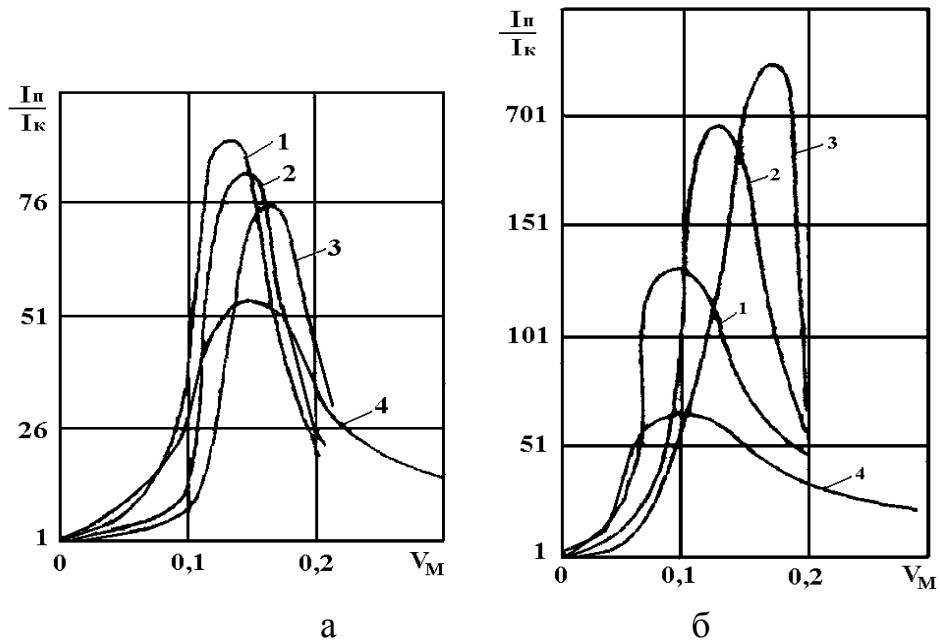


Рис. 3.13. Залежність відносної зносостійкості зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 від об'ємної частки малозольних графітів: 1 – ГСМ-1; 2 – ЭУЗ-М; 3 – С-1; 4 – ЭУЗ-М після додаткової обробки композиції в дробарці із сильним диспергуючим ефектом (7000 об./хв.); а – $S_1 = 0...4$ км; б – $S_2 = 4...16$ км.

3.2.4. Кореляційний та регресійний аналізи

На основі отриманих результатів з метою прогнозування експлуатаційних властивостей шукали лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю ($y = I_{\text{П}}/I_{\text{К}}$) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя та параметрами θ і λ гамма-розподілу периметру (як найбільш інформативного параметру) частинок графітів у полімерному композиті.

У табл. 3.4 зведені результати розрахунків: вибірових коефіцієнтів кореляції r_{Pi} , критичного значення коефіцієнта кореляції $r_{кр.}$. $\{\alpha = 0,05; f = N-2 = 2\} = 0,950$, ступенів лінійності $\xi_2(r)$ та нелінійності $\xi_1(r)$ за $r_{кр.}$; z_{Pi} – перетворення Фішера, добутку ($z_{\text{табл.}} \cdot \sigma_z$) $= [z_{\text{табл.}} \{p = 1 - \frac{\alpha}{2} = 0,975\} = 1,96] \cdot 1,0 = 1,96$, ступенів лінійності $\xi_2(z)$ та нелінійності $\xi_1(z)$ за z - перетворення Фішера для зв'язків $I_{\text{П}}/I_{\text{К}} \sim \theta_j, \lambda_j, E_2(x)_j; \sigma_{j2}(x)$, де $j = 1, 2$ етапів випробувань для периметрів, ефективних діаметрів та ширини частинок графітів.

Як видно з табл. 3.4, $r_{кр.} > |r_{розр.}|$, то нульова гіпотеза H_0 (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції) не відкидається з $p=0,95$ та $\alpha = 0,05$, тобто немає підстав вважати, що між $I_{П}/I_{К}$ і $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ (де $i=1-8$) для периметрів частинок графітів є лінійний зв'язок, при цьому ступінь нелінійності складає:

- $\xi_1(r)=1,3618-1,9631$ та $\xi_1(\dot{Z})=2,2722-3,7107$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,5094-0,7343$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,2695-0,4401$ на першому етапі випробувань;

- $\xi_1(r)=1,0041-1,3116$ та $\xi_1(\dot{Z})=1,0931-2,1381$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,7624-0,9959$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,4677-0,9148$ на другому етапі випробувань.

Шукали нелінійний зв'язок між $I_{П}/I_{К}$ і $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ для $i = 1-8$ у формі:

$$y = b_0 \ln(x) + b_1 \quad (3.47)$$

$$y = b_0 \cdot x^{b_1} \quad (3.48)$$

$$y = b_0 \cdot e^{b_1 \cdot x} \quad (3.49)$$

$$y = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 \quad (3.50)$$

$$y = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 + b_{111} x^3 \quad (3.51)$$

де $y=I_{П}/I_{К}$ – відношення інтенсивності об'ємного зносу полімеру $I_{П}$ до цього ж показника полімерного композиту ($I_{К}$); $x=\theta_i, \lambda_i$, – параметри гамма-розподілу; $x=E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ – математичне сподівання і середнє квадратичне відхилення відповідно.

Для першого етапу тертя $S_1 = 0...4$ км для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim \theta_i$) показник апроксимації R^2 змінюється в межах 0,16-1; для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim \lambda_i$) цей показник R^2 змінюється в межах 0,50 – 1; для зв'язку [$I_{П}/I_{К} \sim E_2(x)_i$] цей показник R^2 змінюється в межах 0,57-1; для зв'язку $I_{П}/I_{К} \sim \sigma_2(x)_i$ R^2 змінюється в межах 0,60-1.

Для другого етапу тертя $S_2 = 4...16$ км для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim \theta_i$) цей показник апроксимації R^2 змінюється в межах 0,55-1; для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim \lambda_i$) цей показник R^2 змінюється в межах 0,88-1; для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim E_2(x)_i$) цей показник R^2 змінюється в межах 0,44-1; для зв'язку ($I_{П}/I_{К} \sim \sigma_2(x)_i$) цей показник R^2 змінюється в межах 0,60-1. Самий

тісний зв'язок існує між вказаними видами рівнянь, коли $R^2 \approx 1$. Рівняння (3.51) найбільше відповідають такій вимозі (табл. 3.5).

Таблиця 3.4

Результати кореляційного аналізу відносної зносостійкості зразків полімерного композиту на основі АПА фенілон С-2 та параметрів гамма-розподілу за розмірами частинок дисперсної фази (графітів)

I. Периметр частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ z_{Pi} $	$(z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0 \dots 4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,48396	0,950	0,5094	1,9631	-0,5282	1,96	0,2695	3,7107
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,66192	0,950	0,6968	1,4351	-0,7962	1,96	0,4062	2,4617
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,61259	0,950	0,6448	1,5509	0,7131	1,96	0,3638	2,7486
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,69757	0,950	0,7343	1,3618	0,8626	1,96	0,4401	2,2722
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4 \dots 16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,72432	0,950	0,7624	1,3116	-0,9167	1,96	0,4677	2,1381
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,92899	0,950	0,9779	1,0226	-1,6510	1,96	0,8423	1,1872
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,88111	0,950	0,9275	1,0782	1,3807	1,96	0,7044	1,4196
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,94608	0,950	0,9959	1,0041	1,7930	1,96	0,9148	1,0931
II. Ефективний діаметр частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ z_{Pi} $	$(z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0 \dots 4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,5204	0,950	0,5478	1,8255	-0,5769	1,96	0,2943	3,3975
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,6911	0,950	0,7275	1,3746	-0,8501	1,96	0,4337	2,3056
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,6194	0,950	0,6520	1,5337	0,7240	1,96	0,3694	2,7072
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,7021	0,950	0,7391	1,3530	0,8714	1,96	0,4446	2,2493
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4 \dots 16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,7620	0,950	0,8021	1,2467	-1,1045	1,96	0,5635	1,7746
$I_{П/К} \sim \lambda$	0,9430	0,950	0,9926	1,0075	-2,7979	1,96	1,4276	0,7005
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,8767	0,950	0,9228	1,0837	1,6076	1,96	0,8202	1,2192
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,9365	0,950	0,8033	1,2449	1,1078	1,96	0,5652	1,7692
III. Ширина частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ z_{Pi} $	$(z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0 \dots 4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,1916	0,950	0,2017	4,9579	-0,1940	1,96	0,0990	10,1031
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,5256	0,950	0,5533	1,8073	-0,5840	1,96	0,2980	3,3562
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,4680	0,950	0,4926	2,0300	0,5075	1,96	0,2589	3,8621
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,4233	0,950	0,4456	2,2442	0,4517	1,96	0,2305	4,3392
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4 \dots 16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,6377	0,950	0,6713	1,4896	-0,7543	1,96	0,3849	2,5984
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,9039	0,950	0,951	1,0515	-1,4931	1,96	0,7618	1,3127
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,8214	0,950	0,8646	1,1566	1,1611	1,96	0,5924	1,6881
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,8436	0,950	0,8880	1,1261	1,2335	1,96	0,6293	1,5890

Результати кореляційного аналізу для поліноміальної моделі
третього порядку

Вид зв'язку	Рівняння	R ²
	$S_1 = 0-4\text{км}$	
$I_{\Pi}/I_K \sim \theta$	$I_{\Pi}/I_K = 62,459\theta^3 - 598,78\theta^2 - 1690,4\theta - 1443,5$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \lambda$	$I_{\Pi}/I_K = 2 \cdot 10^7 \theta^3 - 10^7 \theta^2 - 17414 \theta - 44,686$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -4 \cdot 10^{-6} \theta^3 + 0,0027\theta^2 - 0,4317 \theta - 22,275$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -1 \cdot 10^{-5} \theta^3 + 0,0047\theta^2 - 0,4619 \theta - 1443,5$	1
	$S_2 = 4-16\text{км}$	
$I_{\Pi}/I_K \sim \theta$	$I_{\Pi}/I_K = 196,52\theta^3 - 1890,7\theta^2 - 5349,6\theta - 4456,9$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \lambda$	$I_{\Pi}/I_K = 5 \cdot 10^7 \theta^3 - 4 \cdot 10^6 \theta^2 - 52983 \theta - 13,194$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = 6 \cdot 10^{-5} \theta^3 - 0,0542\theta^2 + 13,763 \theta - 801,15$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -1 \cdot 10^{-6} \theta^3 - 0,005\theta^2 + 1,9805 \theta - 4,1166$	1

На рис. 3.14 показано залежність відносної зносостійкості I_{Π}/I_K від параметрів розподілу периметру частинок графіту θ_i , λ_i , $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ для першого S_1 і другого S_2 етапів тертя. Як видно з рис. 3.14 а, відносна зносостійкість зразків полімерного композиту на першому етапі тертя (крива 1) незначно змінюється зі зміною θ , на другому етапі тертя (крива 2) відносна зносостійкість полімерного композиту зростає, проходячи через максимум ($\theta = 3-4$) і тоді різко зменшується.

Як видно з рис. 3.14 б, із зростанням λ відносна зносостійкість зразків полімерного композиту зменшується на обох етапах тертя (криві 1, 2). Аналіз рис. 3.14 в і 3.14 г приводить до висновків, що відносна зносостійкість зразків полімерного композиту на першому етапі тертя (крива 1) із зростанням $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ майже не змінюється, а на другому етапі (крива 2) відносна зносостійкість полімерного композиту зростає.

Шукали також лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю (I_{Π}/I_K) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя та ефективним діаметром (D) частинок графітів у полімерному композиті.

У даному випадку також $r_{кр.} > |r_{розр.}|$, то нульова гіпотеза H_0 (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції) не відкидається з

$r=0,95$, тобто немає підстав вважати, що між I_{Π}/I_K і θ_i , λ_i , $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ (де $i=1-8$) є лінійний зв'язок, при цьому ступінь нелінійності складає (табл. 3.4):

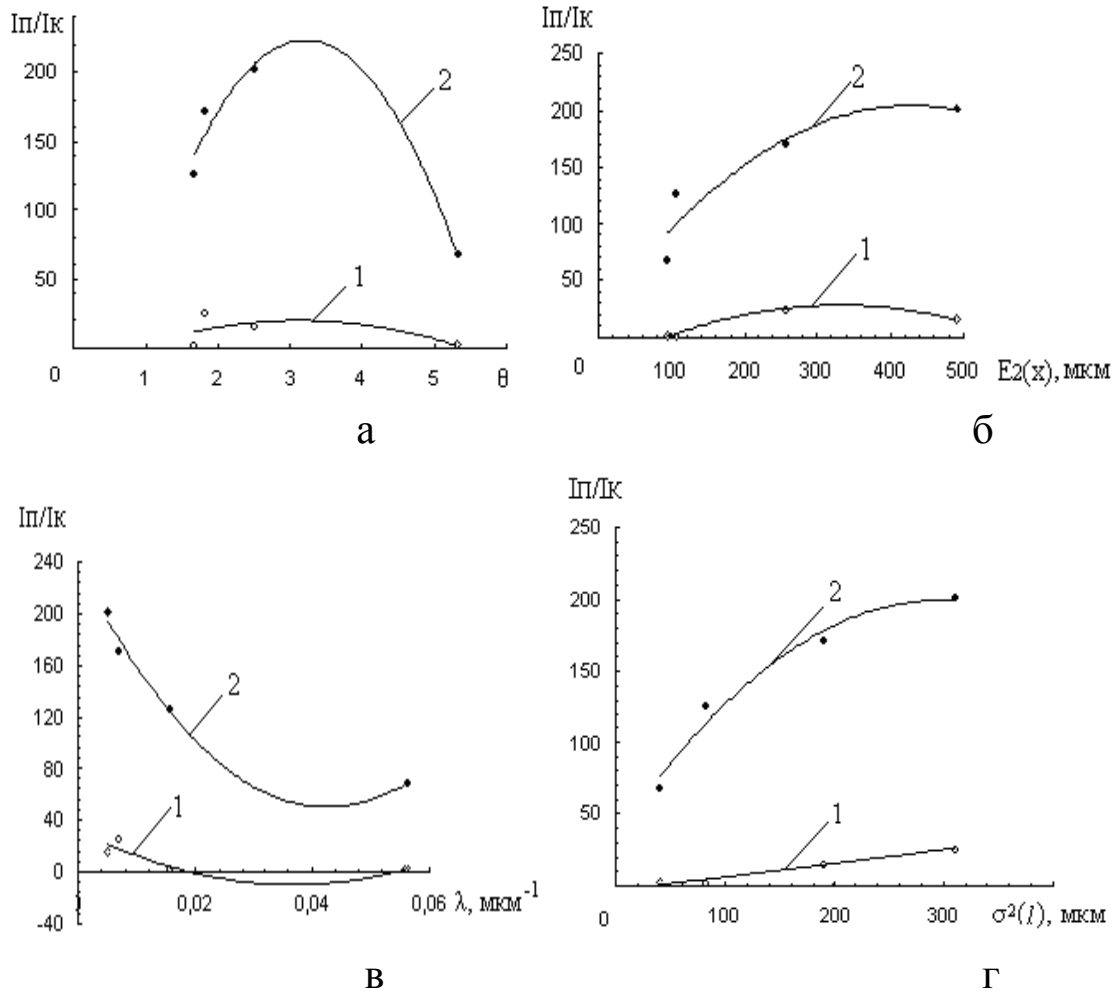


Рис. 3.14. Залежність відносної зносостійкості (I_{Π}/I_K) зразків полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 від параметрів розподілу частинок графітів θ_i , λ_i , $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ для першого $S_1 = 0 \dots 4$ км (крива 1) і другого $S_2 = 4 \dots 16$ км (крива 2) етапу тертя.

- $\xi_1(r)=1,3530-1,8255$ та $\xi_1(\dot{Z})=2,2493-3,3975$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,5478-0,7391$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,2943-0,4446$ на першому етапі випробувань;
- $\xi_1(r)=1,0075-1,2467$ та $\xi_1(\dot{Z})=0,7005-1,7746$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,8021-0,9926$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,5635-1,4276$ на другому етапі випробувань.

Шукали лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю (I_{Π}/I_K) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя і шириною (d) частинок графітів у полімерному композиту. Так як $|z_{\text{розр.}}| < (z_{\text{табл.}} \cdot \sigma_z)$, то приймаємо гіпотезу про те, що немає лінійного зв'язку між інтенсивністю зношування і шириною частинок графітів, що повністю відповідає першому методу дослідження лінійного зв'язку, при цьому ступінь нелінійності складає:

- $\xi_1(r)=1,8073-4,9579$ та $\xi_1(\dot{Z})=3,3562-10,1031$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,2017-0,5533$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,0990-0,2980$ на першому етапі випробувань;
- $\xi_1(r)=1,0515-1,4896$ та $\xi_1(\dot{Z})=1,3127-2,5984$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r)=0,6713-0,9510$ та $\xi_2(\dot{Z})=0,3849-0,7618$ на другому етапі випробувань.

Висновки до розділу 3

1. Послідовність введення волокон у дисперсійне середовище на основі полімеру суттєво впливає на параметри розподілу вуглецевих волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей композиту від параметрів числового та об'ємного (масового) розподілу вуглецевих волокон.

2. Під час введення в політетрафлуоретилен коротких вуглецевих волокон, які мають гамма-розподіл, у процесі змішування міцність під час розтягу і питома ударна в'язкість більшою мірою залежать від розмірного параметру розподілу, а відносне подовження під час розриву – тільки від одного розмірного параметру.

3. Під час введення в політетрафлуоретилен довгих вуглецевих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування значення міцності під час розтягу і відносне подовження під час розриву полімерного композиту залежать від двох параметрів розподілу; а питома ударна в'язкість полімерного композиту більшою мірою залежить від розмірного параметру розподілу вуглецевих волокон за довжинами, але зміна безрозмірного параметру розподілу теж впливає на цей показник.

4. Частинки графітів дисперсної фази полімерного композиту за периметром мають близькі значення з частинками ароматичного поліаміду дисперсного середовища-матриці композиту, розподіл частинок якого залежить від технологічної партії синтезу фенілону С-2.

5. Частинки графітів і ароматичного поліаміду за ефективним діаметром приблизно мають однакові середні значення, що визначає композиційність цих матеріалів.

6. Ароматичний поліамід будь-якої партії та всі графіти мають малі розміри за шириною.

7. Встановлено за результатами кореляційного аналізу, що між інтенсивністю зношування і параметрами частинок графітів немає надійного лінійного зв'язку.

РОЗДІЛ 4

Залежність теплофізичних властивостей полімерних композитів на основі термостійких полімерів від виду, форми, дисперсності та вмісту дисперсної фази

4.1. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду та політетрафлуоретилену

1. При проектуванні полімерних композитів і розробці технології їх переробки у виробі необхідно знати залежності теплопровідності їх зразків від виду і форми дисперсної фази. Разом з тим, знання теплофізичних властивостей полімерних композитів матеріалів дозволяє прогнозувати їх поведінку в реальних умовах експлуатації. Відсутність на сьогодні теорії теплопровідності полімерів і полімерних композитів на їх основі та існування кількох розрахункових формул теплопровідності твердих колоїдних систем на основі полімерів ставить за завдання порівняти результати експериментального і емпіричного визначення теплопровідності цих зразків.

2. Об'єктом дослідження були зразки полімерних композитів на основі полімерної матриці з порошку політетрафлуоретилену (ПТФЕ) (фторопласт-4) з формою частинок - волокнуватою, сферичною і у вигляді луски - та порошку ароматичного поліаміду фенілон С-2. Дисперсійне середовище – ПТФЕ з волокнуватою формою частинок наповнювали порошками: графітом марки С-1 із зольністю 1,5 %, розміром частинок основної фракції 1-8 мкм (99,5% частинок менше 63 мкм); молібден дисульфідом MoS_2 марки МВЧ-1 з розміром частинок основної фракції 12-16 мкм (99% частинок менше 63 мкм); термообробленим за температури 1123 К нафтовим коксом; порошками міді і ніколу з розміром частинок 1-63 мкм (99%); титан карбідом з розміром частинок основної фракції (більше 55%) 0,05-1; 1-2; 2-3; 3-5; 5-7; 7-10 мкм (табл. 4.1); дроблені вуглецеві волокна (ВВ) з низьким (LM) та високим (НМ) модулем пружності (на основі гідратцелюлози (ГЦ) та поліакрилонітрилу (ПАН), термооброблених

за температури $T_K=1123-2673$ K). Низькомодульні низькоміцні ВВ отримали з вуглецевої повсті, волокна із ГЦ – з вуглецевої тканини, а волокна з ПАН – з довгих ВВ.

Таблиця 4.1

Гранулометричний склад мікропорошку титан карбїду

Розмір зерна	Склад фракцій за зернистістю, мкм			
	гранична (не більше 2%)	груба (не більше 8%)	основна (не менше 55%)	мілка (не більше 35%)
7-10	14-17	10-14	7-10	3-7
5-7	10-14	7-10	5-7	2-5
3-5	7-10	5-7	3-5	1-3
2-3	5-7	3-5	2-3	> 2
1-2	3-5	2-3	1-2	> 1
0,05-1	1,5-2,5	1-2	0,1-0,8	> 0,1

Таблиця 4.2

Теплопровідність за температури 298 K полімерного композиту на основі ароматичного поліамїду, наповненого порошком політетрафторетилену

Дисперсна фаза (наповнювач)	Форма частинок дисперсної фази	Розрахункова теплопровідність [Вт/(м·К)] за моделями				Експериментальна теплопровідність, [Вт/(м·К)]
		Максвелла – Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дульнева	
Фторопласт–4	волокниста	0,27	0,28	0,28	0,28	0,43
Фторопласт–4Д	сферична лускова	0,28	0,28	0,34	0,28	0,40
Фторопласт–4А		0,27	0,28	0,28	0,28	0,34

3. Дисперсна фаза – титан карбїду. Вихідний титан карбїду мав розмір частинок від 0,05 до 1000 мкм. За допомогою технології [184], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки для мікроаналізу ситами вузьких фракцій 50-63, 40-50 мкм тощо. Мікропорошки вузьких фракцій отримували із ситових порошоків. Спочатку до порошку карбїду титану додавали желатини з содою і висаджували з в'язкого водного розчину вузькі фракції 40-60 із

фракції 50-63 або 28-40 із фракції 40-50 мкм. Потім, змінюючи концентрацію желатини (в'язкість та густину розчину), послідовно висаджували вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. З останньої фракції шляхом центрифугування, змінюючи концентрацію желатини і, змінюючи число обертів центрифуги від 465 до 2500 на хв., послідовно отримували більш мілкі фракції титан карбїду: 7-10; 5-7; 3-5; 2-3; 1-2; 0,05-1 мкм.

4. Дисперсна фаза – вуглецеві волокна. Вихідні вуглецеві матеріали довжиною 3-15 мм здрібнювали в дробарці МРП-1 за 7000 об./хв. (за частотою $116,67 \text{ с}^{-1}$, діаметром ножів 0,205 м і максимальною лінійною швидкістю 75,14 м/с). Внаслідок чого отримували дроблені ВВ, які мали об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами: $\varphi(l) = \frac{\theta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} l^{\alpha-1} \exp(-\theta \cdot l)$, (4.1)

де $\theta = 0,002-0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha = 0,5-2,5$ – параметри розподілу;

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} \exp(-x) dx \text{ – гамма-функція;} \quad (4.2)$$

$\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ – щільність ймовірності об'ємного (масового) розподілу за довжинами за $l = 20-3500 \text{ мкм}$.

5. Полімерний композит отримували шляхом 5 хв. змішування дисперсії дроблених ВВ з порошком матричного матеріалу в дробарці МРП-1 за 7000 об./хв. Внаслідок цього змішування ВВ у зразках полімерної композиції мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гамма-законом зі щільністю ймовірностей $\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ за $l = 20-3500 \text{ мкм}$ з параметрами розподілу: $\lambda = 0,005-0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0-2,55$. У зразках полімерного композиту ВВ були розподілені статистично в шарах, перпендикулярних напрямку пресування і напрямку теплового потоку під час теплофізичних випробовувань.

6. Дослідження залежності теплопровідності полімерного композиту від температури виконано в інтервалі температур 323-473 К згідно стандартної методики.

7. Вплив форми частинок дисперсної фази (наповнювача) із ПТФЕ (з низькою теплопровідністю) на теплопровідність полімерного композиту з дисперсійним середовищем з АПА наведені в табл. 4.2. Полімерний композит, який містить дисперсну фазу (ПТФЕ) з волокнуватими частинками, має найбільшу теплопровідність. Найменша теплопровідність відповідає полімерному композиту з дисперсною фазою (ПТФЕ) у лусковій формі частинок.

Теоретичний аналіз концентраційних залежностей титан карбиду в полімерному композиті на основі ПТФЕ показав розходження експериментальних і обчислених даних, які проведені за моделями Максвелла-Ейкена Дульнева, Оделевського, і Нільсена [66, 154, 158]. Відхилення експериментальних даних від розрахункових за моделями Максвелла-Ейкена, Оделевського, Нільсена, Дульнева становить 20,6 – 37,2%, 17,6 – 34,9%, 15 – 34,9%, 17,6 – 34,9% відповідно.

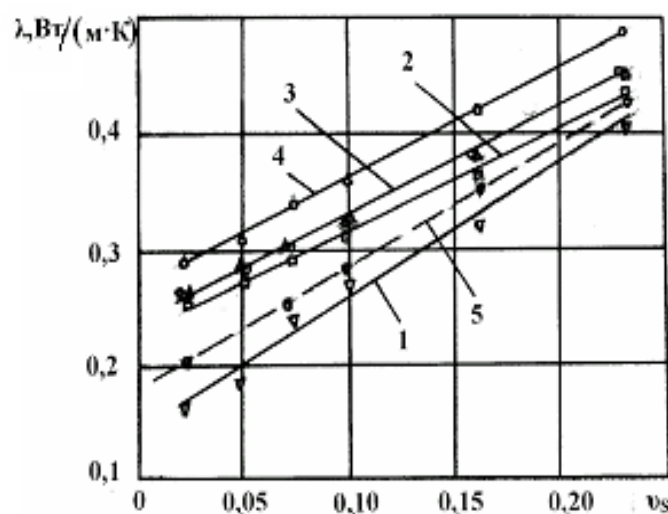


Рис. 4.1. Відхилення експериментальних даних (1) теплопровідності (λ) полімерного композиту на основі дисперсійного середовища з ПТФЕ та дисперсної фази з титан карбиду (фракція 1-2 мкм) від розрахункових даних за рівняннями Нільсена (2), Максвелла-Ейкена, Оделевського (3) і Дульнева (4). Теоретична крива теплопровідності (5). v_s – об'ємна частка дисперсної фази.

8. Дослідження впливу розмірів і вмісту дисперсної фази у вигляді сферичних частинок титан карбиду з вузькою фракцією за розмірами та відносно високою теплопровідністю на

теплопровідність полімерного композиту з дисперсійним середовищем ПТФЕ показали, що з підвищенням вмісту частинок титан карбїду теплопровідність полімерного композиту збільшується і тим сильніше, чим менший розмір частинок титан карбїду (рис. 4.1).

Цю закономірність можна пояснити тим, що під час введення в склад ПТФЕ мїлких частинок титан карбїду збільшується частка перешикованого полімеру, а напруга стискання, яка виникає на поверхні частинок, призводить до зростання теплопровідності і тим більше, чим більший вміст дисперсної фази. Цей ефект знижується із збільшенням розмірів частинок титан карбїду. Відхилення експериментальних даних від емпіричних значень теплопровідності знаходиться в межах 43,8-81,3 % – для низьконаповнених і 10-22,5 % – для високонаповнених полімерних композитів (рис. 4.1). Таким чином, емпіричні формули придатні для розрахунку теплопровідності полімерних композитів зі сферичними частинками дисперсної фази з вузькою фракцією за вмісту дисперсної фази більше, ніж 25 % за об'ємом.

9. На рис. 4.2 приведені результати дослідження залежності питомої теплоємності від температури для полімерного композиту з однокомпонентною (криві 4 і 6), двокомпонентною (криві 2 і 5) та трикомпонентною (криві 1 і 3) дисперсною фазою. Теплоємність композиту з температурою лінійно зростає, причому зі збільшенням кількості компонентів у системі теплоємність зростає, при цьому спостерігається мажорантний ряд (зліва направо теплоємність зростає):

Компоненти: 1-но 2-х 1-но

$$\begin{array}{c}
 \left[20\% \text{ УТМ-8} \right] < \left[10\% \text{ УТМ-8} + \right. < \left[20\% \text{ «Текарм-2»} \right] < \\
 \text{крива 6} & \left. 10\% \text{ коксу} \right] & \text{крива 4} \\
 & \text{крива 5} & \\
 \\
 < \left[10\% \text{ «Текарм-2»} + \right. < \left[10\% \text{ «Текарм-2»} + \right. < \left[10\% \text{ «Текарм-2»} + \right. \\
 & \left. 3\% \text{ «Урал Т-15»} + \right. & \left. 10\% \text{ коксу} \right] & \left. 3\% \text{ «Урал-24»} + \right. \\
 & \left. 7\% \text{ коксу} \right] & \text{крива 2} & \left. 7\% \text{ коксу} \right] \\
 & \text{крива 3} & & \text{крива 1}
 \end{array}$$

Порівнюючи полімерні композити з однокомпонентною дисперсною фазою можна зробити висновок, що система з ВВ УТМ-8 має меншу теплоємність, ніж система з ВВ «Текарм-2». Порівнюючи полімерні композити з двокомпонентними дисперсними фазами можна зробити висновок, що й тут меншу теплоємність має система з ВВ УТМ-8+кокс, ніж «Текарм-2»+кокс. Порівнюючи композити з трикомпонентними дисперсними фазами можна зробити висновок, що додавання до двокомпонентної дисперсної фази («Текарм-2»+кокс) третьої – графітованого волокна «Урал-24» ($T_k=2673\text{ K}$) приводить до більшого зростання теплоємності системи, ніж додавання карбонізованого волокна «Урал Т-15» ($T_k=1773\text{ K}$).

Дані про вплив типу і властивостей двокомпонентної дисперсної фази з вуглецевих волокон (7 % (за об'ємом) з широким розподілом довжин та 15 % (за об'ємом) нафтового коксу, термообробленого за температури 1123 K, на теплопровідність полімерного композиту на основі ПТФЕ наведені на рис. 4.3. Аналіз отриманих даних (рис. 4.3) дозволив зробити висновки, що домінуючими чинниками по внеску в теплопровідність полімерного композиту є кінцева температура термообробки, середня довжина і параметри розподілу за довжинами ВВ. Так, порівняння теплопровідності полімерних композитів з низькомодульними ВВ на основі ГЦ (рис. 4.3, криві 1, 3, 5) показало, що теплопровідність зростає із збільшенням температури термообробки волокон.

Спроможність цього типу волокон до руйнування під час технологічної обробки та розподіл за довжинами приблизно однаковий. Для ВВ з температурою термообробки вище 2273 K (температури графітації) теплопровідність полімерного композиту різко зростає. Така роль графітової високоорієнтовної структури дисперсної фази підтверджується даними табл. 4.3 відносно теплопровідності полімерних композитів на основі ПТФЕ та 20 об.% графіту.

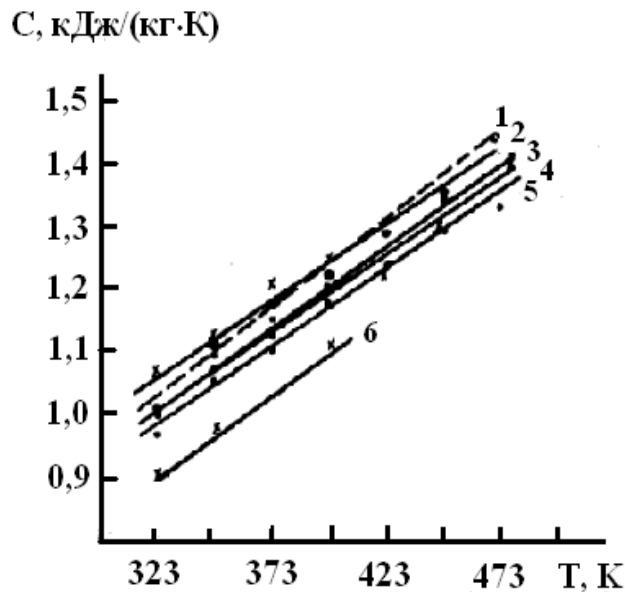


Рис. 4.2. Залежність питомої теплоємності полімерного композиту на основі ПТФЕ від температури для полікомпонентної дисперсної фази: 1 – 10 % карбонізованого волокна «Текарм-2» + 7 % нафтового коксу + 3 % графітованого волокна «Урал Т-24»; 2 – 10% карбонізованого волокна «Текарм-2» + 10 % нафтового коксу; 3 – 10 % карбонізованого волокна «Текарм-2» + 7 % нафтового коксу + 3 % карбонізованого волокна «Урал Т-15»; 4 – 20 % карбонізованого волокна «Текарм-2»; 5 – 10 % карбонізованого волокна УТМ-8 + 10 % коксу; 6 – 20 % карбонізованого волокна УТМ-8.

Разом з тим, порівняння теплопровідності полімерних композитів з ВВ на основі ПАН з близькими температурами термообробки (рис. 4.3, криві 2, 4) явно показують на домінуючу роль розміру частинок дисперсної фази і їх розподілу за довжинами. Низькомодульні низькоміцні графітовані волокна з повстини легко руйнувалися в дробарці МРП-1 за 7000 об./хв. і мали вузький розподіл за довжинами і, відповідну, зміну теплопровідності від температури (рис. 4.3, крива 2). Високомодульні високоміцні ВВ руйнувалися важче і за однакового часу подрібнення мали широкий розподіл за довжинами, тому незважаючи на високоорієнтовану графітову структуру, ці волокна надають полімерним композитам відносно низьку теплопровідність (рис. 4.3, крива 4). Підтвердженням такого висновку є результати дослідження теплопровідності колоїдної системи з низькомодульними середньої міцності ВВ на

основі ГЦ, термооброблених за 1773 К (рис. 4.3, крива 6). Структура таких волокон є низькографітована турбостратна з довгими міцними стрічками, яка руйнується в дробарці найтяжче із всіх досліджених ВВ. Після технологічних операцій такі волокна мали найбільшу середню довжину та найширший розподіл за довжинами і, відповідно, полімерний композит має найменшу теплопровідність.

10. Введення у полімерну композицію частинок дисперсної фази сферичної форми та вуглецевих волокон широкого розподілу за довжинами приводить до збільшення теплопровідності такої системи (табл. 4.3). Значне збільшення теплопровідності полімерного композиту спостерігається під час введення металевих порошків (рис. 4.3). Це пояснюється тим, що за вмісту дисперсної фази 20 % (за об'ємом) і більше зростає роль поверхневих явищ на межі розділу фаз, так як більша частина речовини переходить у стан поверхневих шарів. Взаємодія частинок металу з макромолекулами полімеру заважає глобулоутворенню, а також змінює рухомість міжвузлових сегментів у поверхневому шарі. Цей процес пов'язаний з утворенням агрегатів макромолекул полімеру, що у свою чергу, є наслідком донорно-акцепторних зв'язків між металевими частинками та макромолекулами полімеру на межі розділу фаз. При цьому полегшуються енергообмінні процеси і відповідно збільшується теплопровідність полімерного композиту.

Відзначимо, що для полімерних композитів з низькотеплопровідним дисперсійним середовищем (полімерною матрицею) та високотеплопровідною дисперсною фазою за вмістом порошку металу 25-28 % (за об'ємом) коефіцієнт теплопровідності полімерного композиту із збільшенням температури знижується. Це явище пов'язано із домінуючою роллю частинок металу у високонаповнених полімерних системах, для яких поведінка полімерного композиту з металевою складовою в явищах теплопровідності повністю повторює залежність теплопровідності металу від температури.

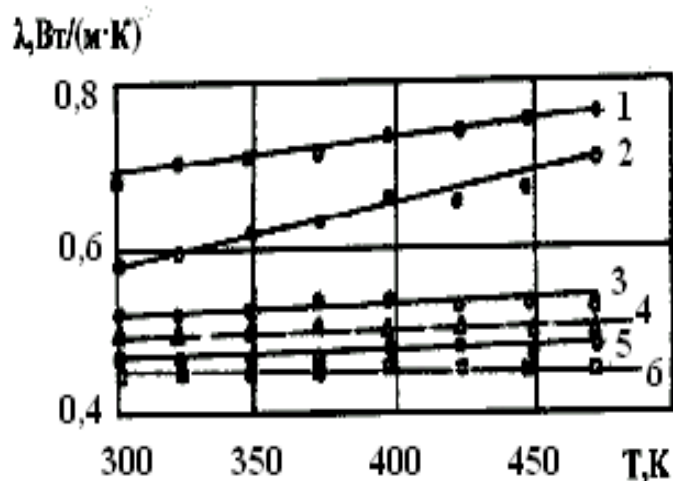


Рис. 4.3. Залежність теплопровідності (λ) від температури (Т) для полімерного композиту систем на основі ПТФЕ та двокомпонентної дисперсної фази з 15 об.% порошку коксу + 7 обвуглецевого волокна (ВВ): 1 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ, що термооброблене за 2673 К ($E_B = 36$ ГПа, $\sigma_B = 0,49$ ГПа); 2 – низькомодульне низькоміцне ВВ на основі ПАН, що термооброблене за 2273 К ($E_B = 25$ ГПа, $\sigma_B = 0,2$ ГПа); 3 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ, що термооброблене за 2273 К ($E_B = 35$ ГПа, $\sigma_B = 0,48$ ГПа); 4 – високомодульне високоміцне ВВ на основі ПАН, що термооброблене за 2673 К ($E_B = 270$ ГПа, $\sigma_B = 2,2$ ГПа); 5 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ, що термооброблене за 1123 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 6 – низькомодульне середньої міцності ВВ на основі ГЦ, що термооброблене за 1773 К ($E_B = 80$ ГПа, $\sigma_B = 1,2$ ГПа).

Аналіз результатів розрахунків теплопровідності полімерних композитів з різними дисперсними фазами за формулами Максвелла–Ейкена, Оделевського, Нільсена і Дульнева призводить до висновків, що найменше відхилення розрахункової теплопровідності від експериментальної спостерігається для формули Нільсена (табл. 4.3). Але чим більша теплопровідність дисперсної фази полімерного композиту в цілому, тим більше відхилення емпіричних даних від експериментальних. Сталі рівняння Нільсена враховують відношення коефіцієнтів теплопровідності дисперсної фази і дисперсійного середовища – полімерної матриці, форму частинок дисперсної фази, коефіцієнт Пуассона полімерної матриці. Разом з тим, залежність теплопровідності полімерного композиту від кінцевої температури

термообробки вуглецевих волокон і параметрів розподілу частинок і волокон за розмірами рівняння Нільсена не враховує.

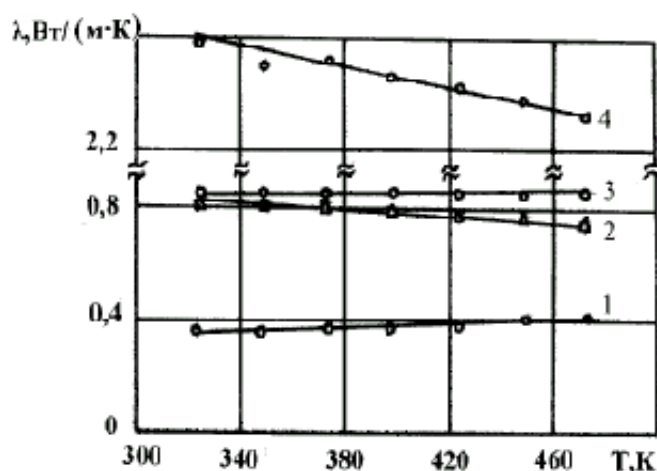


Рис. 4.4. Залежність теплопровідності (λ) від температури (T) для полімерного композиту на основі ПТФЕ та двокомпонентної дисперсної фази: 1 – 25,4 об.% низькомодульного ВВ на основі ГЦ, термообробленого за 1123 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 2 – 28 об.% порошку нікелю + 2,6 об.% порошку молібден дисульфїду; 3 – 20 об.% порошку графіту АРВ; 4 – 28 об.% порошку міді + 2,6 об.% порошку молібден дисульфїду.

11. Результати дослідження теплопровідності та теплоємності зразків полімерного композиту на основі ПТФЕ у вигляді «сендвича», який складався з двох частин, показало (табл. 4.4), що: теплофізичні властивості «сендвича» залежать від будови зразка та вмісту в дисперсній фазі кожної частини наповнювача (карбонізованого волокна та порошкової складової):

- перехід від щільної структури зразка полімерного композиту до двочастинної приводить до збільшення теплопровідності від 0,37 до 0,50 Вт/(м·К) за температури 373 К та до малої зміни теплоємності: 1,026 та 1,104 кДж/(кг·К) за 373 К для одно- чи двокомпонентної щільної структури відповідно;

- зразки двочастинної будови, які містять дисперсні фази: [10 % УТМ-8] (1 шар) + [7 % УТМ-8 + 5 % MoS_2] (2 шар) мають меншу теплопровідність, ніж зразки з дисперсними фазами, які

містять [15 % УТМ-8] (1 шар) + [10 % УТМ-8 + 5 % нафтового коксу] (2 шар).

Таблиця 4.3

Теплопровідність полімерного композиту на основі ПТФЕ та одно- і двокомпонентної дисперсної фази за температури 298 К

№ системи	Дисперсна фаза	Вміст дисперсної фази, об. %	Теплопровідність, Вт/(м·К)				
			розрахункова за рівняннями				експериментальна
			Максвелла –Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дуль-нева	
1	порошок графіту С-1 (d = 4 мкм)	20	0,42	0,41	0,83	0,46	0,82
2	порошок карбиду титану (d = 1–2 мкм)	23	0,45	0,45	0,44	0,49	0,40
3	карбонізовані вуглецеві волокна (ГЦ; LM; T _к = 1123К)	26,7	0,49	0,49	0,45	0,49	0,39
4	кокс + карбонізовані вуглецеві волокна (ГЦ; LM; T _к = 1123К)	15 + 7	0,35	0,35	0,37	0,35	0,47
5	кокс +графітовані вуглецеві волокна (ГЦ; LM; T _к = 2673К)	15 + 7	0,37	0,38	0,37	0,38	0,69
6	кокс +графітовані вуглецеві волокна (ПАН; НМ; T _к = 2673К)	15 + 7	0,63	0,29	0,36	0,39	0,49
7	порошок Cu ⁰ + MoS ₂	28 + 2,6	0,52	0,52	0,64	0,56	2,6
8	порошок Ni ⁰ + MoS ₂	28 + 2,6	0,52	0,52	0,63	0,56	0,82

4.2. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного полііміду та графітової дисперсної фази

1. Теплопровідність відіграє важливу роль у встановленні експлуатаційних характеристик полімерних композитів, які працюють в умовах тертя, зношування і деформації [58, 219].

Низька теплопровідність полімерів часто приводить до значного зростання температури у зоні динамічного контакту твердих тіл і виходу з ладу елементів суміжної пари. Введення в полімери наповнювачів, особливо таких як вуглецеві волокна, приводить до

зростання теплопровідності і, відповідно, зносостійкості матеріалу на основі термореактивних смол [181], політетрафлуоретилену [195] та ароматичного поліаміду [195]. Для цих матеріалів спостерігається лінійна залежність коефіцієнта теплопровідності від температури.

Таблиця 4.4

Теплофізичні властивості двошарових зразків «сендвич» на основі політетрафлуоретиленової матриці та наповнювачів карбонізованих волокон УТМ-8 і порошоків коксу та MoS_2

№ зразка	Структура «сендвича»		Коефіцієнти	
	1-й шар	2-й шар	λ , Вт/(м·К)	c_p , кДж/(кг·К)
	вміст компонентів у дисперсній фазі (% мас.)			
1	20% УТМ-8	–	0,390 (298 К) 0,370 (373 К)	1,026 (373 К)
2	10% УТМ-8	7% УТМ-8 + 5 % MoS_2	– 0,445 (373 К)	– 1,132 (373 К)
3	15% УТМ-8	10% УТМ-8 + 5 % коксу	– 0,500 (373 К)	– 0,937 (373 К)
4	–	15% УТМ-8 + 7 % коксу	0,470 (298 К) –	– –
5	–	7% УТМ-8 + 15 % коксу	0,470 (298 К) 0,454 (373 К)	– –
6	–	10% УТМ-8 + 10 % коксу	– –	– 1,104 (373 К)

2. Метою даної частини роботи є дослідження впливу природи дисперсної фази графітів на теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду (ПА) в залежності від температури.

3. Об'єктом дослідження були полімерні композити на основі дисперсійного середовища – полімерної матриці з порошку ароматичного поліаміду (ПА) марки ПА-69. В ароматичний поліамід вводили частинки дисперсної фази – графіти різних марок, які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю мливу (дисперсністю) (табл. 1.4). Термічно розщеплений графіт (ТРГ) отримували під час імпульсної, високотемпературної термообробки

сполук вкорінення окисненого графіту за способом [202-204], а інтеркальований FeCl_3 графіт отримували за технологією [39, 83, 85].

4. У першій серії дослідів (рис. 4.5, 4.7) змішування порошків ароматичного ПІ та графіту С-1 тривало 20 хв. в млинку МРП-1 за числом обертів робочих органів (ножів) 7000 за хв. У другій серії дослідів (рис. 4.6, 4.8, 4.9) полімерні композити отримували шляхом змішування порошків ароматичного полііміду і графітів різних марок в млинку МРП-1 на протязі 5 хв. за числом обертів робочих органів (ножів) 7000 за хв. Зразки для випробувань з полімерних композитів отримували шляхом сушки композиції за температури 423 К на протязі 5 год. з наступним пресуванням брикету за 20 МПа і нагріву без тиску до температури 613-618 К, після чого за цих температур брикет у прес-формі утримувався 5 хв. без тиску плюс 5 хв. при тиску 20 МПа. Отриманий зразок разом з прес-формою охолоджувався до температури 363 ± 10 К.

Було проведено дослідження впливу природи графіту, його дисперсності на теплопровідність полімерного композиту на основі полііміду ПМ-69.

5. Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності полімерних композитів проводили в інтервалі температур 323-473 К згідно стандартної методики.

Як видно з рис. 4.5, теплоємність досліджуваних зразків композитів на основі ароматичного полііміду і графіту С-1 лінійно зростає із збільшенням температури, що являється характерною особливістю лінійних полімерів і полімерних композитів на їх основі.

Відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

$$C = 0,0031T + 0,0493 \quad \text{для кривої 1 (c = 0\%);} \quad (4.3)$$

$$C = 0,0029T + 0,0638 \quad \text{для кривої 4 (c = 10\%)} \quad (4.4)$$

$$C = 0,0023T + 0,3461 \quad \text{для кривої 3 (c = 20\%);} \quad (4.5)$$

$$C = 0,0024T + 0,3264 \quad \text{для кривої 2 (c = 30\%);} \quad (4.6)$$

$$C = 0,0029T + 0,0564 \quad \text{для кривої 5 (c = 40\%),} \quad (4.7)$$

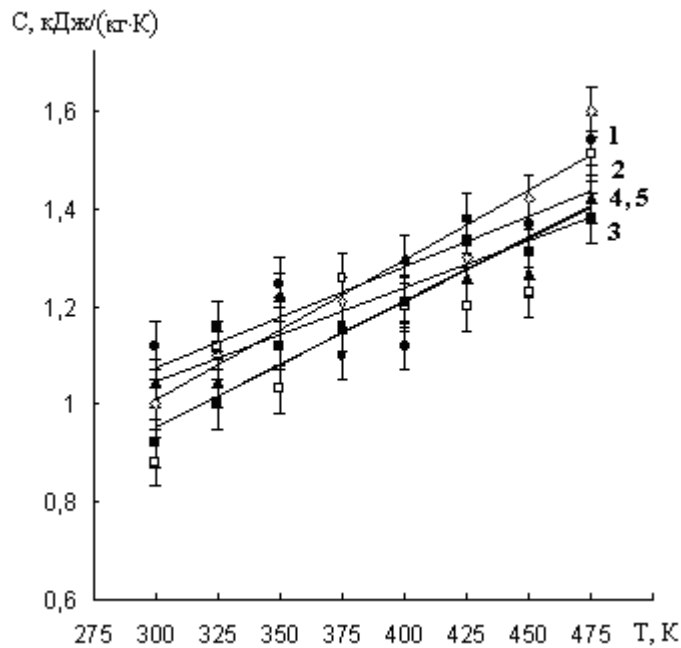


Рис. 4.5. Залежність теплоємності (C) і довірчі інтервали для полімерних композитів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури (T) за концентрації (c) дисперсної фази: 1 – 0% (\diamond); 4 – 10% (\square); 3 – 20% (\blacktriangle); 2 – 30% (\bullet); 5 – 40% (\blacksquare).

де c – концентрація дисперсної фази;

C – питома теплоємність зразків, $\text{кДж}/(\text{кгК})$;

T – температура, К .

Загальна похибка коливалася в межах 2,42-4,69 % під час зміни температури $T = 298\text{-}473 \text{ К}$ і концентрації графіту С-1 $c = 0\text{-}40 \%$.

6. Теплопровідність досліджуваних полімерних композитів лінійно зростає із збільшенням температури (рис. 4.6) і, відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

$$\lambda = 0,0005T + 0,3362 \quad \text{для кривої 1 (графіт ГК-1);} \quad (4.8)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,1352 \quad \text{для кривої 2 (графіт ЕУЗ-М);} \quad (4.9)$$

$$\lambda = 0,0008T + 0,1406 \quad \text{для кривої 3 (графіт ГСМ-1);} \quad (4.10)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,2326 \quad \text{для кривої 4 (графіт С-1);} \quad (4.11)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,0190 \quad \text{для кривої 5 (графіт ГТ-1).} \quad (4.12)$$

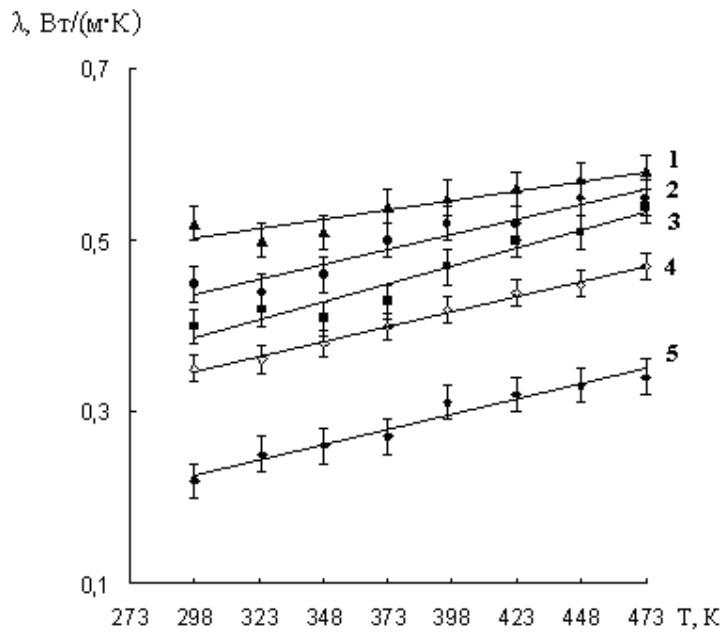


Рис. 4.6. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) і довірчі інтервали для полімерних композитів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і 20% графіту від температури (Т): 1 – графіт ГК-1; 2 – графіт ЕУЗ-М; 3 – графіт ГСМ-1; 4 – графіт С-1; 5 – графіт ГТ-1.

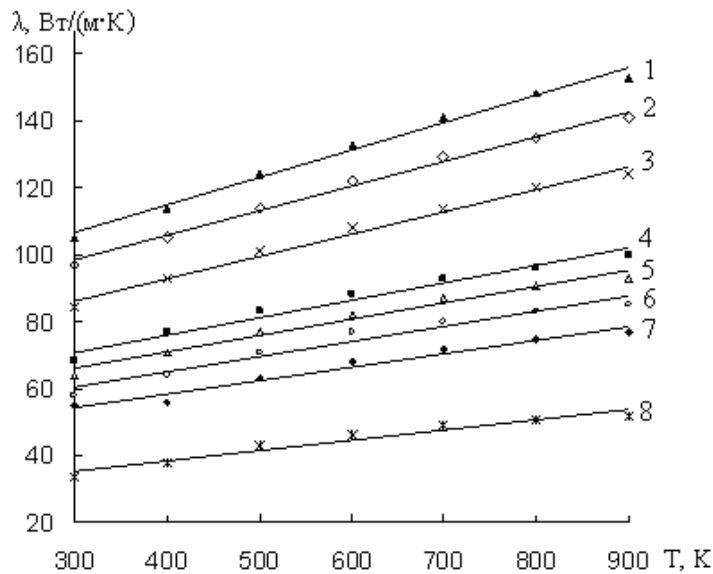


Рис. 4.7. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (Т) для промислових спижів (бронз) марки: 1 – Бр А-5; 2 – Бр А-7; 3 – Бр ОЦ4-3; 4 – Бр ОЦ8-4; 5 – Бр ОЦ6-6-3; 6 – Бр ОС5-25; 7 – Бр ОЦ10-2; 8 – Бр ОФ10-1.

Загальна похибка коливалася в межах 0,57-2,40 % під час зміни температури $T = 298-473$ К і графітів різних марок.

7. Для порівняння за даними [127] побудовані температурні залежності коефіцієнта теплопровідності для спижів (бронз) різних марок (рис. 4.7) і, відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

$$\lambda = 0,0818T + 82,071 \quad \text{для кривої 1 (Бр А-5);} \quad (4.13)$$

$$\lambda = 0,0739T + 76,071 \quad \text{для кривої 2 (Бр А-7);} \quad (4.14)$$

$$\lambda = 0,0668T + 66,214 \quad \text{для кривої 3 (Бр 0Ц4-3);} \quad (4.15)$$

$$\lambda = 0,0514T + 55,571 \quad \text{для кривої 4 (Бр 0Ц8-4);} \quad (4.16)$$

$$\lambda = 0,0489T + 51,357 \quad \text{для кривої 5 (Бр 0Ц6-6-3);} \quad (4.17)$$

$$\lambda = 0,0457T + 46,571 \quad \text{для кривої 6 (Бр 0С5-25);} \quad (4.18)$$

$$\lambda = 0,0404T + 42,357 \quad \text{для кривої 7 (Бр 0Ц10-2);} \quad (4.19)$$

$$\lambda = 0,0307T + 26,286 \quad \text{для кривої 8 (Бр 0Ф10-1).} \quad (4.20)$$

8. Як видно з рис. 4.7, залежності ($\lambda = f(T)$) для мосяжів теж носять лінійний характер, як й для полімерних композитів на основі термостійких полімерів (рис. 4.3-4.6). Встановлено, що, вводячи у склад полімерних композитів, графіти, можна змінювати теплопровідність матеріалів в широких межах, при цьому із зростанням дисперсності дисперсної фази – графіту коефіцієнт теплопровідності композиту зростає. Під час зменшення розмірів графітів з близькою зольністю від 100-600 мкм до 3-40 мкм теплопровідність полімерних композитів зростає. Це пояснюється тим, що високодисперсні частинки графіту, які рівномірно розміщуються у полімерній матриці і, таким чином, створюють досконалу структуру, зменшують термічний опір, і, відповідно, підвищують теплопровідність між частинками полімерного матеріалу (рис. 4.6). Із зростанням зольності графіту коефіцієнт теплопровідності полімерного композиту на основі ароматичного полііміду зменшується. Так, полімерні композити на основі ПІ, що мають дисперсну фазу – низькодисперсний графіт ГТ-1 чи графіт ГСМ-1 – з однаковими розмірами частинок, в 1,6 рази відрізняються за коефіцієнтом теплопровідності внаслідок того, що зольність графіту ГСМ-1 рівна 0,1%, а графіту ГТ-1 – 7%. Для полімерних композитів, з дисперсною фазою з високодисперсних графітів, що мали близький

розмір частинок, таких як ГК-1 і С-1, коефіцієнт теплопровідності також зменшується, оскільки зольність графіту ГК-1 рівна 1%, а графіту С-1–1,5%. Невеликі значення коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів на основі ароматичного полііміду ПМ–69, наповненого високодисперсним графітом С-1 можна пояснити відносно високою зольністю цього графіту (1,5%).

9. Досліджено вплив концентрації високодисперсної (графіт С-1) фази на теплофізичні властивості полімерного композиту на основі полііміду ПМ-69 (рис. 4.8).

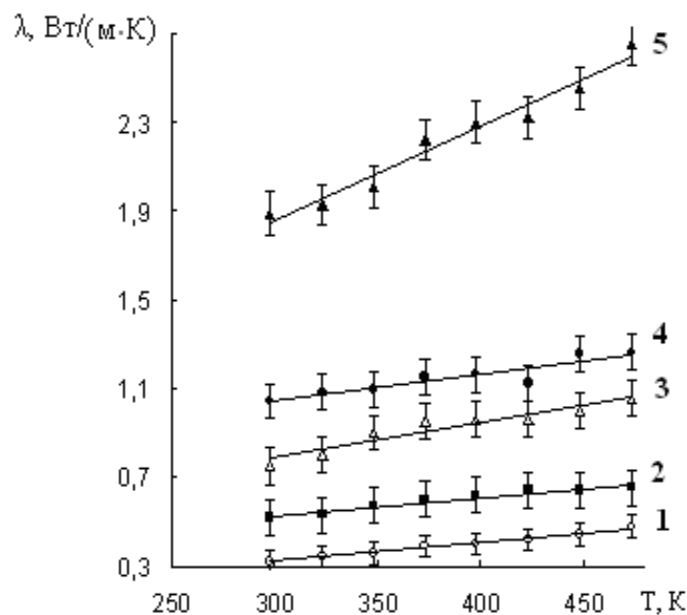


Рис. 4.8. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) і довірчі інтервали для твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ–69 та графіту С-1 від температури (Т) за концентрації графіту (% за мас.): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

Встановлено, що під час введення в склад полімерного композиту графіту С-1, коефіцієнт теплопровідності спочатку лінійно зростає із збільшенням вмісту дисперсної фази (до 30% за масою), а потім за вмісту графіту С-1 більше 30 % за масою цей показник різко зростає, що можна пояснити утворенням теплопровідних каналів за даного вмісту графіту. Відповідно, було отримано лінійні рівняння апроксимації:

$$\lambda = 0,0009T + 0,0615 \quad \text{для кривої 1 (c = 0\%);} \quad (4.21)$$

$$\lambda = 0,0008T + 0,2860 \quad \text{для кривої 2 (c = 10\%);} \quad (4.22)$$

$$\lambda = 0,0016T + 0,3173 \quad \text{для кривої 3 (c = 20\%);} \quad (4.23)$$

$$\lambda = 0,0012T + 0,6867 \quad \text{для кривої 4 (c = 30\%);} \quad (4.24)$$

$$\lambda = 0,0043T + 0,5820 \quad \text{для кривої 5 (c = 40\%).} \quad (4.25)$$

Загальна похибка коливалася в межах 1,5-6,99% за зміни температури $T = 298-473$ К і концентрації графіту $C-1$ $c = 0-40\%$.

10. Доказом таких висновків є наступні результати. Під час дослідження концентраційних залежностей теплопровідності полімерних композитів на основі ароматичного полііміду ПМ-69, наповнених дисперсними фазами – термічно розщепленим графітом (ТРГ), графітом С-1 та інтеркальованим $FeCl_3$ графітом (рис. 4.9 і 4.10) знайдено, що із зростанням дисперсності дисперсної фази теплопровідність композиту зростає.

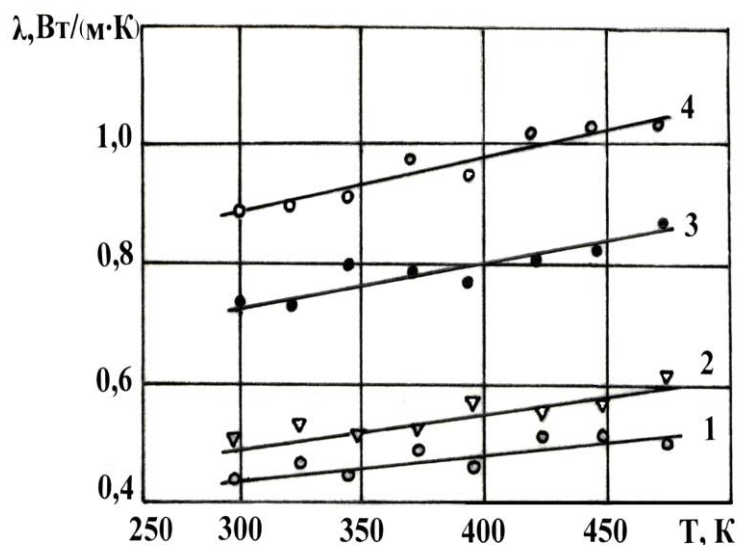


Рис. 4.9. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) для полімерного композиту на основі полііміду ПМ-69 та інтеркальованого $FeCl_3$ графіту С-1 міжшарова сполука графіту (МШСГ) від температури (T) за концентрації МШСГ(% за мас.): 1-1; 2-7; 3-20; 4-30.

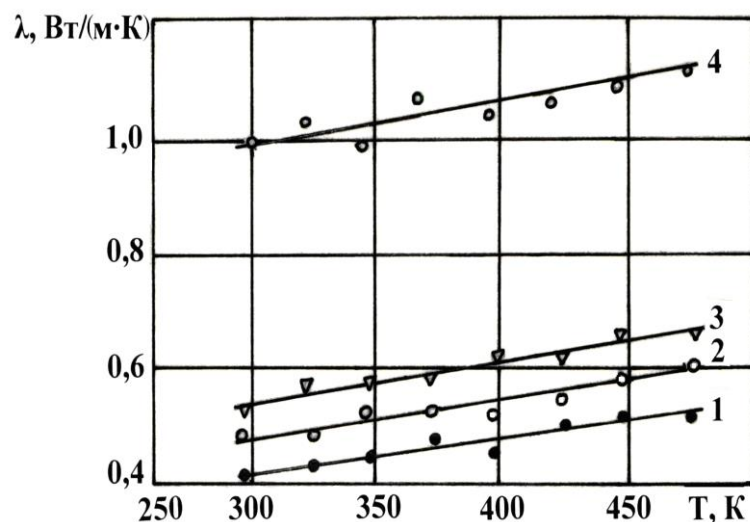


Рис. 4.10. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) для полімерного композиту на основі полііміду ПМ-69 та термічно розширеного графіту (ТРГ) від температури (T) за концентрації ТРГ(% за мас.): 1-0,5; 2-2; 3-7; 4-20.

Не дивлячись на те, що коефіцієнт теплопровідності термічно розширеного графіту (ТРГ) нижчий, ніж графіту С-1 та інтеркальованого FeCl_3 графіту, введення його в склад ПІ (більше 5%) призводить до більшого зростання коефіцієнта теплопровідності композиту, в порівнянні з іншими дисперсними фазами, що можна пояснити меншими розмірами частинок ТРГ і відповідними механізмами теплопровідності.

11. Теоретичний аналіз концентраційних залежностей показав розходження експериментальних і обчислених даних, які проведені за рівняннями Максвелла-Ейкена, Дульнева, Оделевського, і Нільсена [66, 158] (табл. 4.5).

12. Зауваження щодо теоретичних розрахункових формул теплопровідності та отриманих за результатами експерименту. Необхідно відмітити, що формула Максвелла-Ейкена описує коефіцієнт теплопровідності полімерних композитів $\lambda_{\text{К.С.}}$, у вигляді найпростішої моделі для ізолюваних сферичних включень (частинок наповнювачів), які строго рівномірно розподілені в ізотропно-неперервному середовищі [66]:

$$\lambda_{\text{К.С.(Н)}} = \lambda_{\text{П}} \cdot \frac{2\lambda_{\text{П}} + \lambda_{\text{Н}} + 2\varphi_{\text{Н}}(\lambda_{\text{Н}} - \lambda_{\text{П}})}{2\lambda_{\text{П}} + \lambda_{\text{Н}} - \varphi_{\text{Н}}(\lambda_{\text{Н}} - \lambda_{\text{П}})}, \quad (4.26)$$

де $\lambda_{\text{П}}$, $\lambda_{\text{Н}}$ – коефіцієнти теплопровідності дисперсійного середовища – полімеру-матриці і дисперсної фази – наповнювача відповідно;
 $\varphi_{\text{Н}}$ – об’ємна частка дисперсної фази (наповнювача).

Таблиця 4.5

Теплопровідність полімерних композитів на основі ароматичного полііміду ПМ–69

Дисперсна фаза	Об’ємна частка дисперсної фази	Коефіцієнт теплопровідності композиту, Вт/(м·К) за рівнянням				
		Максвелла - Ейкена	Дульнева	Нільсена	Оделевського	за експериментом
Графіт С–1	0,05	0,44	0,44	0,48	0,38	0,54
	0,1	0,48	0,5	0,66	0,44	0,74
	0,15	0,5	0,57	0,87	0,5	0,93
	0,2	0,57	0,64	1,13	0,57	1,14
	0,25	0,65	0,71	1,44	0,65	1,92

Формула (4.26), яка отримана на основі нульового термічного опору, тобто за відсутності взаємодій на міжфазній межі полімер-наповнювач, описує концентраційну залежність $\lambda_{\text{К.С.}}$ лише на ділянці малих значень $\varphi_{\text{Н}}$.

Такий же результат дає аналіз концентраційної залежності теплопровідності полімерного композиту в рамках теорії загальної теплопровідності (4.27) – рівняння Дульнева [66]:

$$\frac{1 - \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}}\right)\right] \varphi_{\text{Н}}^{\frac{1}{3}} (1 - \varphi_{\text{Н}}^{\frac{2}{3}})}{1 - \varphi_{\text{Н}}^{\frac{1}{3}} \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}}\right)\right] \cdot \varphi_{\text{Н}}^{\frac{2}{3}} (1 - \varphi_{\text{Н}}^{\frac{1}{3}})} \leq \frac{\lambda_{\text{К.С.}}}{\lambda_{\text{П}}} \leq \frac{\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}} + \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}}\right)\right] \varphi_{\text{Н}}^{\frac{2}{3}}}{\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}} + \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\text{П}}}{\lambda_{\text{Н}}}\right)\right] \varphi_{\text{Н}}^{\frac{2}{3}} (1 - \varphi_{\text{Н}}^{\frac{1}{3}})} \quad (4.27)$$

Для максимального наближення $\lambda_{\text{К.С.}}$ до дійсних значень теплопровідності необхідно використовувати середнє арифметичне значення результатів розрахунку за формулою (4.27). При спрощених оцінках перевагу слід віддавати значенням, які отримані за формулою, що стоїть у лівій частині відношення (4.27).

Формулу Оделевського (4.28) можна застосувати для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів, які мають дисперсну фазу у вигляді сферичних частинок (за $\varphi_H < 0,3$) [158]:

$$\frac{\lambda_{к.с.}}{\lambda_{п}} = 1 - \frac{\varphi_H}{\left[1 - \frac{\lambda_{п}}{\lambda_{н}}\right] - 1 - \frac{\varphi_H}{3}} \quad (4.28)$$

Дані рівняння також не враховують вплив ступеня дисперсності, зольності, і розподілу частинок дисперсної фази за розмірами, ступеня графітації частинок або волокон дисперсної фази. Встановлено, що на теплопровідність наповненого полімеру дуже сильний вплив мають внутрішні напруження, що виникають на поверхні розділу фаз полімер – частинки дисперсної фази. Причому, як самі напруження, так і анізотропно перебудована надмолекулярна структура навколо частинок (їх лінійні розміри) залежать від концентрації частинок і, зі збільшенням їх напруження мають тенденцію до зниження, що і призводить до зміни теплових властивостей. Так як частка полімеру-матриці, що зазнала впливу внутрішніх напружень дисперсної фази, зростає, то це в кінцевому результаті веде до більшої зміни властивостей полімерного композиту, ніж це описує формула Максвелла-Ейкена.

Недолік всіх перерахованих підходів полягає в тому, що вони не враховують вплив ступеня дисперсності і розподілу за розмірами частинок дисперсної фази, тобто вплив їх розмірів і величини питомої поверхні.

Для опису теплопровідності полімерних композитів, найбільш точною виявилася математична модель Нільсена [154], яка є модифікацією моделі Кернера для обрахунку модуля пружності полімерних композитів. Нільсен використав свою математичну модель для опису модуля пружності, в'язкості, а також і теплопровідності полімерної колоїдної системи, так як об'ємна властивість теплопровідності аналогічна в'язкості і модулю

пружності відносно впливу дисперсної фази на зміну цих властивостей композиту. Математично це можна описати так:

$$\frac{\lambda_{\text{к.с.}}}{\lambda_{\text{п}}} = \frac{\mu_{\text{к.с.}}}{\mu_{\text{п}}} = \frac{E_{\text{к.с.}}}{E_{\text{п}}} = \frac{G_{\text{к.с.}}}{G_{\text{п}}} \quad (4.29)$$

Рівняння Нільсена (4.29) для визначення коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів буде мати вигляд [154]:

$$\frac{\lambda_{\text{к.с.}}}{\lambda_{\text{п}}} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \varphi_{\text{н}}}{1 - A \cdot \psi \cdot \varphi_{\text{н}}} \quad (4.30)$$

де $B = \frac{\frac{\lambda_{\text{н}}}{\lambda_{\text{п}}} - 1}{\frac{\lambda_{\text{н}}}{\lambda_{\text{п}}} + A}$;

A – функція геометрії частинок; $\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m^2} \right) \cdot \varphi_{\text{н}}$,

φ_m – максимальна об'ємна частка частинок дисперсної фази під час їх найбільш щільного упакування.

Теоретично для сферичних частинок дисперсної фази максимально щільне пакування в полімерній матриці буде під час гексагонального розташування частинок: $\varphi_m = 0,74$ [154]. Але практично $\varphi_m = 0,637$ під час статистичного щільного пакування, або $\varphi_m = 0,524$ – під час кубічного пакування сферичних частинок [154]. Порівняння вище наведених теоретичних результатів з експериментальними даними показує, що найбільш достовірний опис структури – щільно упаковані сферичні частинки графіту – відповідає кубічному упакуванню: $\varphi_m = 0,524$. Коефіцієнт A (4.30) враховує форму і розміри частинок дисперсної фази і коефіцієнт Пуассона полімерної матриці, і його величина знаходиться в інтервалі: $0 \leq A < \infty$ [154]. За даними Сіндтстрома і Лі [154] $A = 3$ (за $\varphi_m = 0,524$). Але нами виявлено, що розбіжність Δ між експериментальними і теоретичними розрахунковими даними ($\varphi_m = 0,524$; $A = 3$) складає 26-51 %. За даними електронних мікроскопічних досліджень необхідно враховувати агрегацію

частинок колоїдного графіту С-1 ($A = 8$), бо вказане розходження змінюється таким чином (для $\varphi_m = 0,524$):

A	3	5	8
$\Delta, \%$	26-51	20-38	7-20

тобто зменшується.

Окрім того, з графіка залежності A від L/d [154], де L – довжина агрегованих частинок, а d – їх діаметр, витікають такі дані:

L/d	16	14	10	6	2
A	9	8	5	3	1,58

За даними електронних мікроскопічних досліджень $L/d = 14$, тобто $A = 8$.

Розрахунок коефіцієнта теплопровідності за рівнянням Нільсена (4.30) виконано за наступних параметрів для полімерного композиту на основі полііміду ПМ-69 та графіту С-1: $A = 8,0$; $\varphi_m = 0,524$; $\lambda_n = 66$ Вт/м·К; $\lambda_{п} = 0,33$ Вт/м·К; $B = 0,957$; $\psi_1 = 1,0865$; $\psi_2 = 1,1731$; $\psi_3 = 1,26$; $\psi_4 = 1,346$; $\psi_5 = 1,433$. Тут властивості графітів подані за [172].

Як видно з табл. 4.4, під час зміни об'ємної частки дисперсної фази (графіту С-1) від 0,05 до 0,25 в ароматичному полііміді розбіжність між емпіричними і експериментальними коефіцієнтами теплопровідності складають за рівняннями: Максвелла–Ейкена (4.26) – від 18,52 до 66,15%, Дульнева (4.27) – від 18,52 до 63,02%, Нільсена (4.30) – від 11,11 до 25%, Оделевського (4.28) – від 29,63 до 66,15%. Найменша розбіжність спостерігається для рівняння Нільсена. Модель Нільсена найбільш точно відповідає експериментальним даним за об'ємного вмісту дисперсної фази $\varphi_n \leq 0,2$. За $\varphi_n > 0,2$ різниця між експериментальними і розрахунковими даними більш суттєва і при збільшенні вмісту дисперсної фази ця різниця значно зростає. Можливе пояснення цьому в тому, що при більшому вмісті дисперсної фази ($\varphi_n > 0,2$) дуже важко досягнути добре дисперсної однорідної полімерної композиції частинок дисперсної фази, а наявність агломератів може значно вплинути на її теплопровідність.

Висновки до розділу 4

1. За результатами дослідження встановлений взаємозв'язок між розміром частинок дисперсної фази, їх формою та розподілом за розмірами, концентрацією, ступенем графітації, теплопровідністю цих частинок та теплопровідністю полімерного композиту в цілому.

2. Теплопровідність полімерних композитів у першу чергу визначається середнім розміром сферичних та волоконних частинок дисперсної фази та їх розподілом за розмірами. Чим менший середній розмір та вужчий розподіл за розмірами частинок дисперсної фази, тим більша теплопровідність полімерного композиту в цілому, і тим більша залежність її від вмісту частинок дисперсної фази. За рівних інших параметрів теплопровідність полімерного композиту визначається теплопровідністю дисперсної фази, а для вуглецевих волокон – ще й ступенем карбонізації та графітації. Для полімерного композиту з дисперсною фазою низької теплопровідності волокниста форма частинок дисперсної фази дає найбільшу теплопровідність композиту, ніж сферична.

3. Вводячи до складу полімерного композиту на основі ароматичного полііміду ПМ-69 графіти з різною дисперсністю та зольністю, можна регулювати теплофізичні властивості цих систем.

4. Із зростанням зольності графітової дисперсної фази коефіцієнт теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69 зменшується, а із зростанням дисперсності графітової дисперсної фази – збільшується.

5. Розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними для теплопровідності полімерного композиту на основі термостійкого ароматичного полііміду ПМ-69 та дисперсної фази – колоїдного графіту С-1 за вмістом 5-25 % складають: від 18,52 до 66,15% відповідно до вмісту за рівнянням Максвелла-Ейкена, від 18,52 до 63,02% відповідно за рівнянням Дульнева, від 29,63 до 66,15% відповідно за рівнянням Оделевського та від 11,11 до 25% відповідно за рівнянням Нільсена, що дозволило ствердити: для концентрації дисперсної фази менше 20 % у розрахунках перевагу слід віддати моделі Нільсена.

РОЗДІЛ 5

Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей полімерних композитів зі вмістом полікомпонентної дисперсної фази

5.1. Вплив складу полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності

5.1.1. Планування експерименту

1. Із застосуванням методів математичного планування та аналізу експерименту [2, 11, 27, 70, 108, 139-141, 149-150, 164, 174, 213, 217, 228, 289-291] виконано дослідження по виявленню закономірностей зношування зразків полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду (АПА) фенілонС-2 та багатокомпонентної дисперсної фази (наповнювача), яка складалася з вуглецевого волокна, графітованого за температури 2673 К, базальтового волокна і порошку колоїдного графіту С-1, і їх зв'язку з теплофізичними властивостями.

2. У проведеному дослідженні функцією відгуку була питома інтенсивність зношування (I_1, I_2, I_3 , де індекси 1, 2, 3 відносяться до першого і другого етапу тертя під час обмеженого мащення та зношування без мащення відповідно) зразків і коефіцієнт теплопровідності ($\lambda_{373}, \lambda_{473}$, де індекси є температурами випробувань) зразків композитів на основі АПА (фенілон С-2), а незалежними змінними чинниками – вміст графітованого вуглецевого волокна, базальтового волокна і колоїдного графіту С-1, які мали об'ємний гамма-розподіл за довжинами. Зміну теплофізичних властивостей та інтенсивностей зношування вибраних композитів представлялося описати інтерполяційними моделями в доволі широкому інтервалі варіювання чинників. Враховуючи дане завдання і випадковість процесів зношування та зміни теплофізичних властивостей, що знаходяться під впливом цілого комплексу змінних чинників дисперсної фази, представлялася нелінійна залежність між функціями

відгуку та параметрами оптимізації і вибраними в експерименті чинниками. Порівняно з іншими планами експерименту рототабельні плани другого порядку Бокса, мають потужні критерії оптимальності, особливо корисні та дуже ефективні при кількості чинників, рівних $k = 3$ і більше [217, 228]. Тому, для дослідження властивостей полімерних композитів використовували рототабельне планування другого порядку за $k = 3$. У цьому випадку застосовували матрицю планування, згідно якої загальна кількість дослідів рівна $N = 20$, в тому числі по шість повторних дослідів в центрі («нульовій» ділянці) $n_0 = 6$ та «зірковій» ділянці плану ($n_\alpha = 6$) і вісім дослідів в «ядрі» плану ($n_\gamma = 8$) [164, 228]. Найменування чинників, інтервали і рівні їх варіювання приведені в табл. 5.1, де позначено $C_{ВВ}$, $C_{Гр}$, $C_{БВ}$ – вміст графітованого волокна, колоїдного графіту та базальтового волокна відповідно. За допомогою матриці планування і прийнятих інтервалів та рівнів варіювання чинників побудували робочу матрицю, яку використовували під час проведення експерименту (табл. 5.2). Кількість дослідів плану визначили за формулою:

$$N = n_\gamma + n_\alpha + n_0, \quad (5.1)$$

де $n_\gamma = p^k = 2^k$, де $p = 2$ ($x_{iu} = \pm 1$) кількість рівнів;

$$n_\alpha = p \cdot k = 2 \cdot k;$$

$$n_0 = 6 \text{ за [228].}$$

«Зіркові» рамена розраховували за формулою [228]:

$$\alpha = p^{k/4} = 2^{k/4} = \sqrt[4]{8} \approx 1,682, \quad (5.2)$$

тоді кількість рівнів у «зірковій» ділянці плану дорівнює 3 ($x_{iu} = \pm 1,682; 0$).

План експерименту (табл. 5.2) задовольняв рототабельним умовам оптимальності [150]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = N\lambda_2, \text{ де } i = 1, 2, 3, \dots, k; \quad (5.3) \\ \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 x_{ju}^2 = N\lambda_4, \text{ де } i, j = 1, 2, 3, \dots, k, i \neq j; \quad (5.4) \end{array} \right.$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^4 = 3N\lambda_4, \text{ де } i, j = 1, 2, 3, \dots, k, \quad (5.5)$$

де λ_2, λ_4 – деякі, довільним чином вибрані, сталі, що задовольняють нерівності (умовам невідродженості матриці планування):

$$\lambda_4^* = \frac{\lambda_4}{\lambda_2^2} > \frac{k}{k+2}. \quad (5.6)$$

За [150] практично λ_4^* можна розрахувати так:

$$\lambda_4^* = \frac{k \cdot N}{(k+2)(N-n_0)}. \quad (5.7)$$

Побудувати правильну фігуру рототабельного плану за умов (5.7) можливо лише для $k = 2$ і 4 . Для $k = 3$ з 5 правильних фігур у тривимірному просторі для $N = 20$ точок можливо побудувати план на додекаедрі [150]. Але, незважаючи на те, що вершини цієї фігури плану задовольняють умовам рототабельності (5.3)-(5.5), спостерігається виродження значення λ_4^* , яке дорівнює 0,6 і нерівність (5.6) перетворюється у рівність [за (5.7) $\lambda_4^* = 0,8571$]. Пошук значень λ_2 і λ_4 привів до таких результатів:

$\lambda_2 = 0,6828, \lambda_4 = 0,4$, звідки $\lambda_4^* = 0,8579$, що близько до (5.7).

При цьому умови рототабельності (5.3)-(5.5) виконуються:

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = 13,6569; \quad N\lambda_2 = 13,6560 \quad (5.8)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 x_{ju}^2 = 8,0; \quad N\lambda_4 = 8,0 \quad (5.9)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^4 = 24,0; \quad 3N\lambda_4 = 24,0 \quad (5.10)$$

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

$$y_u = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2, \quad (5.11)$$

де y_u – значення λ та I , або в канонічній формі:

$$Y - Y_S = B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2, \quad (5.12)$$

де Y_S – координати нового центру; B_{11}, B_{22}, B_{33} – коефіцієнти рівняння (5.11) в канонічній формі (5.12); X_1, X_2, X_3 – нові змінні.

Коефіцієнти регресії з врахуванням [164, 228] визначали за рівняннями:

$$b_0 = \frac{2A}{N} \left[(\lambda_4^*)^2 (k+2) \sum_{u=1}^N y_u - c \cdot \lambda_4^* \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u \right]; \quad (5.13)$$

$$b_i = \frac{c \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u}{N}; \quad (5.14)$$

$$b_{ij} = \frac{c^2}{N \cdot \lambda_4^*} \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u; \quad (5.15)$$

$$b_{ii} = \frac{Ac^2}{N} \left[(k+2)\lambda_4^* - k \right] \cdot \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u + \frac{Ac^2}{N} (1 - \lambda_4^*) \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u - \frac{2Ac}{N} \cdot \lambda_4^* \sum_{u=1}^N y_u, \quad (5.16)$$

де $c = \frac{N}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (5.17)$

$$A = \frac{1}{2\lambda_4^* [(k+2)\lambda_4^* - k]}; \quad (5.18)$$

N – загальна кількість дослідів; u – текучий дослід (точка плану табл.5.2).

4. Дисперсію відновлення визначали за результатами паралельних дослідів в центрі плану. Значущість коефіцієнтів регресії в рівнянні знаходили із врахуванням відомого значення дисперсії відновлення. Для оцінки значущості знайдених коефіцієнтів регресії (з врахуванням [150, 164, 228]) застосовували наступні формули:

$$S^2\{b_0\} = \frac{2A \cdot \lambda_4^* (k+2)}{N} S^2\{y\}; \quad (5.19)$$

$$S^2\{b_i\} = \frac{c S^2\{y\}}{N}; \quad (5.20)$$

$$S^2\{b_{ij}\} = \frac{c^2}{N} S^2\{y\}; \quad (5.21)$$

$$S^2\{b_{ii}\} = \frac{A \cdot c^2 [(k+1)\lambda_4^* - (k-1)]}{N} S^2\{y\}, \quad (5.22)$$

де $S^2\{y\}$ – дисперсія помилки за паралельними спостереженнями в «нульовій» ділянці, яка пов’язана з дисперсією відновлення, при $n = 1$ повторних дослідів в «ядрі» та «зірковій» ділянках плану.

$$S^2\{y\} = \frac{S^2\{y_{uo}\}}{n_0}, \quad (5.23)$$

де $S^2\{y_{uo}\}$ – дисперсія відновлення; n_0 – кількість повторних дослідів у «нульовій» ділянці.

Таблиця 5.1

Позначення чинників, рівнів та інтервалів варіювання ротательного плану другого порядку

Найменування чинника	Вміст графітованого волокна, %	Вміст колоїдного графіту, %	Вміст базальтового волокна, %
натуральне позначення	C_{BB}	$C_{Гр}$	$C_{БВ}$
кодоване позначення	X_1	X_2	X_3
рівні варіювання			
-1,682	3,41	2,31	4,00
-1,0	9,81	6,50	13,12
0	19,20	12,65	26,50
+1,0	28,59	18,80	39,88
+1,682	34,99	22,99	49,01
інтервал варіювання, e_i	9,39	6,15	13,38

Довірчий інтервал для відповідних коефіцієнтів визначали за [228]:

$$\Delta b = \pm t_{\text{табл.}} \cdot S\{b_i\}, \quad (5.24)$$

де $t_{\text{табл.}}$ – вибрано з розподілу Стюдента [70] для рівня значущості $\alpha = 0,05$ і числа ступенів вільності $f = n_0 - 1 = 5$;

$$S\{b_i\} = +\sqrt{S^2\{b_i\}} \quad (5.25)$$

Порівняння абсолютних величин коефіцієнтів регресії і відповідних довірчих інтервалів показало, що з довірчою ймовірністю $p = 0,95$ можна вважати значущими частину коефіцієнтів рівняння,

яке і перевіряли з β -значущими коефіцієнтами на адекватність за формулою (з врахуванням [228]):

$$S_{\text{Ад.}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 - \sum_{u_0=1}^{n_0} (y_{u_0} - \bar{y}_0)^2}{N - \beta - (n_0 - 1)}, \quad (5.26)$$

Таблиця 5.2

Матриця рототабельного планування другого порядку і робоча матриця експерименту

Номер досліджу	Матриця планування			Робоча матриця		
	X ₁	X ₂	X ₃	C _{ВВ} , мас. ч.	C _{Гр} , мас. ч.	C _{БВ} , мас. ч.
1	+1	+1	+1	28,59	18,8	39,88
2	+1	+1	-1	28,59	18,8	13,12
3	+1	-1	+1	28,59	6,5	39,88
4	+1	-1	-1	28,59	6,5	13,12
5	-1	+1	+1	9,81	18,8	39,88
6	-1	+1	-1	9,81	18,8	13,12
7	-1	-1	+1	9,81	6,5	39,88
8	-1	-1	-1	9,81	6,5	13,12
9	-1,682	0	0	3,4	12,65	26,5
10	+1,682	0	0	35,0	12,65	26,5
11	0	-1,682	0	19,2	2,3	26,5
12	0	+1,682	0	19,2	2,3	26,5
13	0	0	-1,682	19,2	12,65	4,2
14	0	0	+1,682	19,2	12,65	48,8
15	0	0	0	19,2	12,65	26,5
16	0	0	0	19,2	12,65	26,5
17	0	0	0	19,2	12,65	26,5
18	0	0	0	19,2	12,65	26,5
19	0	0	0	19,2	12,65	26,5
20	0	0	0	19,2	12,65	26,5

де y_u – результати окремих експериментів, включаючи і повторні в «нульовій» точці;

\hat{y}_u – результат розрахований за рівняннями, що перевірялися на адекватність;

u_0 – позначення окремого результату в «нульовій» точці;

\bar{y}_0 – середнє арифметичне всіх результатів в «нульовій» ділянці;

n_0 – кількість дослідів в «нульовій» ділянці ($n_0 = 6$).

Виявилося, що модель другого порядку можна вважати адекватною з 95%-вою довірчою ймовірністю за критерієм Фішера $F_{\text{розра.}} < F_{\text{табл.}}$ [70].

5.1.2. Одержання поліноміальних математичних моделей

1. У результаті реалізації робочої матриці (табл. 5.2) були отримані адекватні рівняння інтенсивності зношування і коефіцієнта теплопровідності від обраних чинників та рівнів їх варіювання, що дають можливість виявити залежність питомої інтенсивності зношування і коефіцієнта теплопровідності матеріалу від вмісту в ньому графіту, вуглецевого і базальтового волокон.

Інтенсивність зношування для I етапу (шлях тертя $S_1 = 0 \dots 10$ км) під час обмеженого мащення:

$$I_1 = 10^{-7} (3,482 - 0,685x_1 - 0,443x_2x_3 + 0,412x_1^2 - 0,584x_2^2 - 0,718x_3^2). \quad (5.27)$$

Для II етапу (шлях тертя $S_2 = 10 \dots 25$ км) під час обмеженого мащення:

$$I_2 = 10^{-7} (2,122 + 0,685x_3 + 0,329x_1x_2 - 0,488x_1x_3 + 0,226x_1^2 + 0,278x_2^2 - 0,255x_3^2). \quad (5.28)$$

Інтенсивність зношування під час тертя без мащення:

$$I_3 = 10^{-7} (5,234 - 2,486x_1 + 2,533x_2 + 4,013x_3 + 2,112x_2x_3 + 1,655x_1^2 + 2,733x_2^2 + 3,124x_3^2). \quad (5.29)$$

2. **Аналіз рівнянь інтенсивності зношування** зразків полімерних композитів в залежності від складу дисперсної фази показує, що в перший період тертя ($0 \dots 10$ км) під час обмеженого мащення найбільший вплив має концентрація вуглецевого волокна (значущий лінійний коефіцієнт при x_1), причому знак «-» при інших членах рівняння говорить про те, що із зростанням вмісту вуглецевого волокна (x_1) зменшується інтенсивність зношування полімерного композиту, тобто зростає зносостійкість зразків матеріалу. Концентрація базальтового волокна і графіту на цьому етапі не впливає на I_1 .

Лінійні коефіцієнти x_2 і x_3 незначущі. Під час зростання шляху тертя ($10 \dots 25$ км) закономірності змінюються. Значущий лінійний коефіцієнт при x_3 говорить про те, що чим більший вміст базальтового волокна у полімерному композиту, тим вища інтенсивність зношування (I_2), тобто матеріал має більш абразивні

властивості. Аналіз рівняння інтенсивності зношування під час тертя без мащення (I_3) показує, що за лінійними коефіцієнтами найбільший ефект зменшення інтенсивності дає вміст вуглецевого волокна, збільшує інтенсивність зношування графіт і базальтове волокно, причому останнє в більшій мірі.

3. Для коефіцієнтів теплопровідності отримані наступні рівняння:

$$\lambda_{473}=0,584+0,041x_1+0,096x_2-0,025x_1x_2-0,035x_1x_3+0,05x_1^2+0,067x_2^2+0,054x_3^2; (5.30)$$

$$\lambda_{373} = 0,543+0,03x_1+0,096x_2-0,03x_1x_2+0,056x_1^2+0,07x_2^2+0,061x_3^2; (5.31)$$

Аналіз цих рівнянь показує, що коефіцієнт теплопровідності зростає при збільшенні вмісту вуглецевого волокна і графіту, причому збільшення вмісту дисперсного графіту впливає більше, ніж збільшення вмісту графітованого волокна за будь-якої температури.

4. На основі поліноміальної моделі можна оцінити ступінь впливу кожного з чинників на досліджуваний процес. Значущість лінійних і нелінійних ефектів визначається величиною і знаком відповідного коефіцієнта в рівнянні. Чим більший коефіцієнт за абсолютною величиною, тим більш суттєвий вплив чинника для прийнятих інтервалів варіювання.

Слід відмітити, що оцінку впливу того чи іншого чинника за величиною і знаком коефіцієнта математичної моделі можна виявити тільки для лінійного поліноміального рівняння, яке не містить ефектів взаємодії. Для поліноміальних рівнянь, що містять ефекти взаємодій і квадратичні ефекти, вплив будь-якого чинника можна оцінити лише на основі вибірки із багаточинникової моделі тільки тих ефектів, що містять індекси, які відносяться до оцінюючого чинника. Ортогональними інваріантами раціональної функції другого порядку від трьох аргументів є функції J_1^* , J_2^* , J_3^* , K_4^* [192].

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою цих інваріантів означення центру фігури та виду поверхні показав, що для поверхонь рівних значень інтенсивностей зношування на першому етапі обмеженого мащення залежність функції відгуку від трьох чинників (x_1, x_2, x_3) має вигляд однопорожнинного гіперболоїда ($J_3^* \neq 0$; J_1^* ,

$J_2^* \leq 0$; $K_4^* > 0$), поверхонь рівних значень інтенсивностей зношування на другому етапі під час обмеженого машення – двопорожнинного гіперболоїда ($J_3^* \neq 0$; J_2^* , $J_3^* \leq 0$; $K_4^* < 0$), поверхонь рівних значень інтенсивності зношування без машення та коефіцієнтів теплопровідності за температур 373 і 473К – уявного еліпсоїда ($J_3^* \neq 0$; J_1^* , J_2^* , $J_3^* > 0$; $K_4^* \neq 0$; $K_4^* > 0$).

5. Під час вибору оптимальних параметрів скористалися двовимірними перерізами функцій відгуку (5.11) за фіксованого значення одного чинника, що дало змогу отримати уявлення про закономірності зміни критерію оптимізації під час варіювання чинників на певному рівні. Для цього, фіксуючи кожен чинників на певному рівні ($x_1 = -1,5; 0; +1,5$), ($x_2 = -1,5; 0; +1,5$), ($x_3 = -1,5; 0; +1,5$); визначаємо координати нового центру $S_1 (X_2, X_3)$, $S_2 (X_1, X_3)$, $S_3 (X_1, X_2)$; кут повороту нових осей координат (α) і перетворюємо отримані рівняння регресії у канонічні вигляді (5.12). Отримали наступні результати:

- **для інтенсивності зношування під час обмеженого машення на першому етапі (I_1):**

1) за $X_1 = -1,5$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^{0,37}; Y = -5,4365 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8776 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.32)$$

за $X_1 = 0$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^{0,37}; Y = -3,4820 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8776 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.33)$$

за $X_1 = +1,5$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^{0,37}; Y = -3,3815 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8026 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.34)$$

2) за $X_2 = -1,5$:

$$S(0,83; 0,46); \bar{b} = 0^0; Y = -2,0371 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.35)$$

за $X_2 = 0$:

$$S(0,83; 0); \bar{b} = 0^0; Y = -3,1973 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.36)$$

за $X_2 = +1,5$:

$$S(0,83; -0,46); \bar{b} = 0^0; Y = -2,0371 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.37)$$

3) за $X_3 = -1,5$:

$$S(0,83; 0,57); \bar{b} = 0^0; Y = -1,7708 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.38)$$

за $X_3 = 0$:

$$S(0,83;0); \bar{b}=0^0; Y-3,1973 \cdot 10^{-7}=0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.39)$$

за $X_3 = +1,5$:

$$S(0,83;-0,57); \bar{b}=0^0; Y-1,7708 \cdot 10^{-7}=0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.40)$$

- для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому етапі (I_2):

4) за $X_1 = -1,5$:

$$S(0,89; 2,78); \bar{b}=0^0; Y-4,3800 \cdot 10^{-7}=0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2-0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.41)$$

за $X_1 = 0$:

$$S(0; 1,34); \bar{b}=0^0; Y-2,3470 \cdot 10^{-7}=0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2-0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.42)$$

за $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,89;-0,09); \bar{b}=0^0; Y-2,4136 \cdot 10^{-7}=0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2-0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.43)$$

5) за $X_2 = -1,5$:

$$S(1,25;0,15); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,4893 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.44)$$

за $X_2 = 0$:

$$S(0,71;0,72); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,3474 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.45)$$

за $X_2 = +1,5$:

$$S(0,18;1,17); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,2838 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.46)$$

6) за $X_3 = -1,5$:

$$S(-2,84;1,68); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y+0,5205 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2+0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.47)$$

за $X_3 = 0$:

$$S(0;0); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y-2,1220 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.48)$$

за $X_3 = +1,5$:

$$S(2,84;-1,68); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y-1,5345 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.49)$$

- для інтенсивності зношування без мащення (I_3):

7) за $X_1 = -1,5$:

$$S(-0,25;-0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-11,2523 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.50)$$

за $X_1 = 0$:

$$S(-0,25;-0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-3,7995 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.51)$$

за $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,25;-0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-3,7943 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.52)$$

8) за $X_2 = -1,5$:

$$S(0,75;-0,14); \bar{b}=0^0; Y-6,5931 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.53)$$

за $X_2 = 0$:

$$S(0,75;-0,64); \bar{\sigma}=0^0; Y-3,0118 \cdot 10^{-7} = 1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2 + 3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.54)$$

за $X_2 = +1,5$:

$$S(0,75;-1,15); \bar{\sigma}=0^0; Y-4,3909 \cdot 10^{-7} = 1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2 + 3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.55)$$

9) за $X_3 = -1,5$:

$$S(0,75;0,12); \bar{\sigma}=0^0; Y-8,2731 \cdot 10^{-7} = 1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2 + 2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.56)$$

за $X_3 = 0$:

$$S(0,75;-0,46); \bar{\sigma}=0^0; Y-3,7136 \cdot 10^{-7} = 1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2 + 2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.57)$$

за $X_3 = +1,5$:

$$S(0,75;-1,04); \bar{\sigma}=0^0; Y-14,3760 \cdot 10^{-7} = 1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2 + 2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.58)$$

• для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:

10) за $X_1 = -1,5$:

$$S(-1,00;-0,49); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5557 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.59)$$

за $X_1 = 0$:

$$S(-0,72; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5496 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.60)$$

за $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,45; +0,49); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,7326 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.61)$$

11) за $X_2 = -1,5$:

$$S(-0,89;-0,29); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,5560 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.62)$$

за $X_2 = 0$:

$$S(-0,46;-0,15); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,5745 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.63)$$

за $X_2 = +1,5$:

$$S(-0,04;-0,01); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,8787 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.64)$$

12) за $X_3 = -1,5$:

$$S(-1,17;-0,93); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,6060 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.65)$$

за $X_3 = 0$:

$$S(-0,62;-0,83); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,5314 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.66)$$

за $X_3 = +1,5$:

$$S(-0,07;-0,73); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,6709 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.67)$$

• для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:

13) за $X_1 = -1,5$:

$$S(-1,01; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5530 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.68)$$

за $X_1 = 0$:

$$S(-0,69; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5101 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.69)$$

за $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,36; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 0,7047 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.70)$$

14) за $X_2 = -1,5$:

$$S(-0,67; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 0,5314 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.71)$$

за $X_2 = 0$:

$$S(-0,27; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 0,5390 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.72)$$

за $X_2 = +1,5$:

$$S(0,13; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 0,8435 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.73)$$

15) за $X_3 = -1,5$:

$$S(-0,18; -0,67); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,6456 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.74)$$

за $X_3 = 0$:

$$S(-0,19; -0,72); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,5023 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.75)$$

за $X_3 = +1,5$:

$$S(-0,18; -0,67); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,6456 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.76)$$

5.1.3. Аналіз математичних моделей за двовимірними перерізами та інтерпретація результатів

1. На рис. 5.1 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків полімерних композитів під час першого етапу обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.1 а); $C_{БВ} = 19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.1 б); $C_{БВ} = 33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.1 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} (Вт/(м·К)). Як видно з рис. 5.1, мінімальні значення інтенсивності зношування на першому етапі за низького вмісту вуглецевого волокна спостерігаються для мінімального і максимального вмісту графіту і базальтового волокна.

Поступове зростання концентрації графіту і базальтового волокна до центру чинникового простору супроводжується зростанням інтенсивності зношування. Під час наступного зростання вмісту графіту і базальтового волокна до максимальних значень

спостерігається зменшення інтенсивності зношування. Тобто, на інтенсивність зношування впливає взаємодія концентрацій графіту і базальтового волокна. Під час зростання концентрації вуглецевого волокна до 33,29% з'являється втрата впливу змін вмісту графіту, яка не залежить від вмісту базальтового волокна.

Під час збільшення вмісту вуглецевого волокна спостерігається зменшення інтенсивності зношування, при цьому характер залежності не змінюється, центр нових координат не зміщується.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності спостерігаються за вмісту графіту в межах 4-8 % і базальтового волокна в межах 17-23 %. Лінії рівних значень теплопровідності спостерігаються в широкому інтервалі концентрацій базальтового волокна, тому теплопровідність у даному випадку залежить від концентрації графіту і не залежить від концентрації базальтового волокна.

Чим більший вміст графіту, тим вищий коефіцієнт теплопровідності. Під час збільшення концентрації вуглецевого волокна спостерігається зміщення нового центру координат у бік вищої концентрації базальтового волокна, за незмінного вмісту графіту. Чим вищий вміст вуглецевого волокна, тим більший коефіцієнт теплопровідності.

2. На рис. 5.2 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку [інтенсивності зношування зразків на другому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473})] від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.2 а), $C_{БВ} = 19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.2 б), $C_{БВ} = 33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.2 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

Як видно з рис. 5.2, мінімальні значення інтенсивності зношування на другому етапі від час обмеженого мащення (I_2) характерні для всієї ділянки чинникового простору вмісту графіту і

для полімерного композиту з низьким вмістом базальтового волокна (4-20%). Максимальні значення I_2 характерні для мінімального вмісту графіту та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна (більше 26 %).

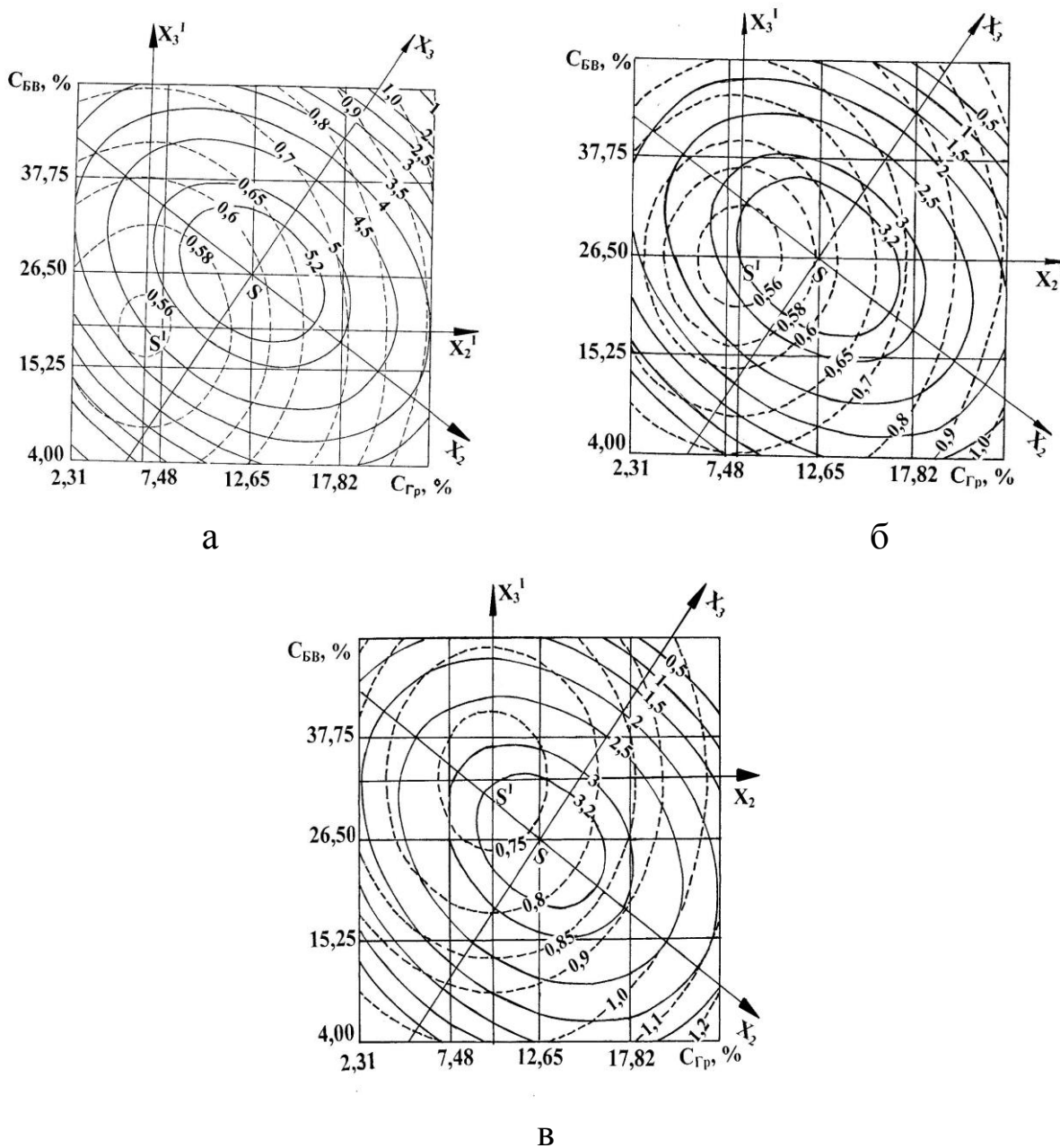


Рис. 5.1. Двовимірні перерізи функцій відгуку (інтенсивності зношування під час першого етапу $S_1 = 0 \dots 10$ км за обмеженого мащення I_1 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К λ_{473} (крисковані лінії) полімерного композиту у залежності від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.1 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.1 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.1 в).

Із зростанням вмісту базальтового волокна спостерігається значне зростання I_2 незалежно від концентрації графіту. Під час поступового збільшення концентрації вуглецевого волокна (рис. 5.2 б) максимальні значення I_2 спостерігаються вже за мінімального і максимального вмісті графіту та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна.

Під час наступного збільшення концентрації вуглецевого волокна (рис. 5.2 в) мінімальні значення I_2 спостерігаються для низького вмісту графіту з низьким та високим вмістом базальтового волокна. Максимальні значення I_2 характерні для високого вмісту графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Під час зростання вмісту вуглецевого волокна спостерігається зміщення нового центру координат у чинниковому просторі.

Для коефіцієнта теплопровідності мінімальні його значення спостерігаються для полімерного композиту з низьким вмістом графіту (4-8%) та вмістом базальтового волокна 16-24%. При цьому теплопровідність залежить від вмісту графіту і не залежить від вмісту базальтового волокна. Чим більший вміст графіту, тим вищий коефіцієнт теплопровідності. Збільшення вмісту вуглецевого волокна приводить до зміщення нового центру координат у сторону вищих значень вмісту базальтового волокна.

3. На рис. 5.3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків полімерного композиту під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ}=5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.3 а), $C_{БВ}=19,20\%$ ($x_1=0$) (рис. 5.3 б), $C_{БВ}=33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.3 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{373} [Вт/(м·К)].

Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування під час тертя без мащення за мінімального вмісту

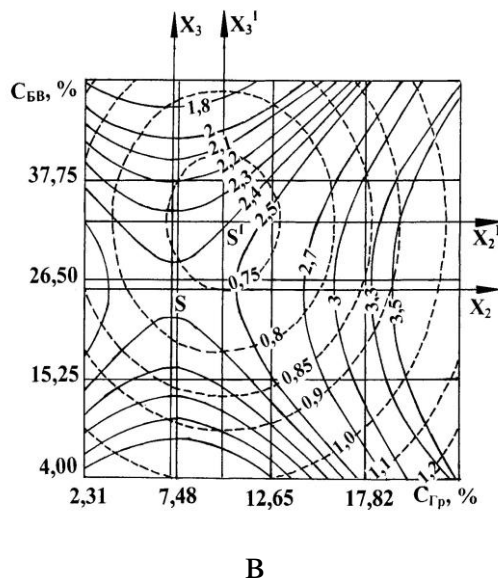
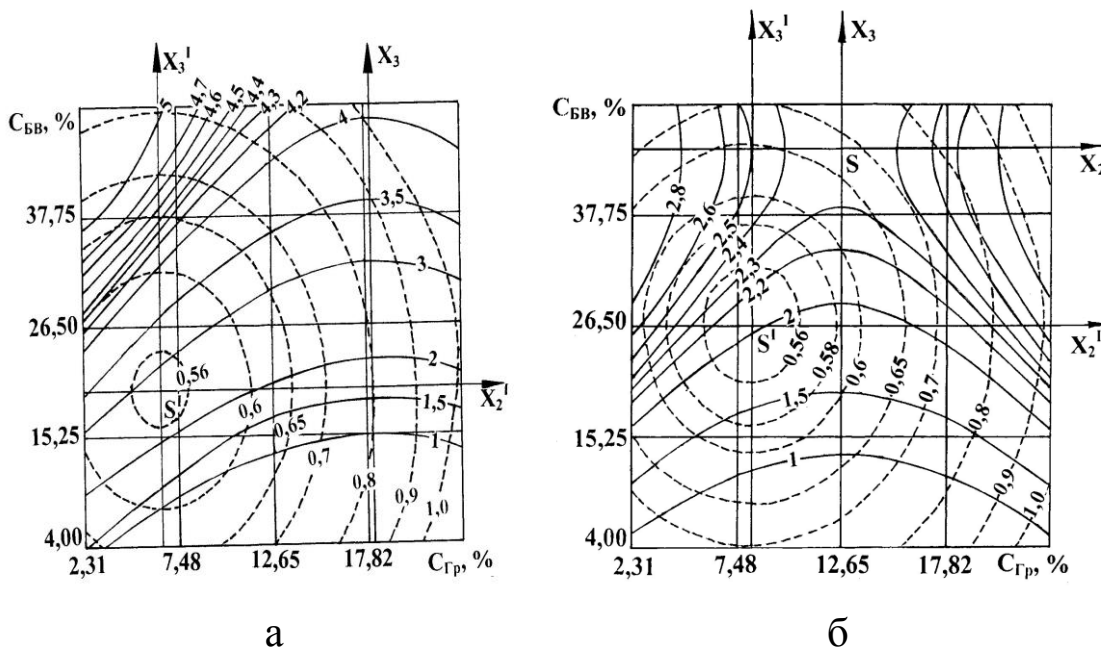


Рис. 5.2. Двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування під час другого етапу $S_2 = 10 \dots 25$ км за обмеженого машення I_2 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) (крисковані лінії) полімерного композиту у залежності від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.2 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.2 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.2 в).

вуглецевого волокна буде спостерігатися за вмістом графіту в межах 7-14% та за вмістом базальтового волокна в межах 14-26%. При низькому та високому вмісті базальтового волокна спостерігається різке зростання I_3 , яке не залежить від вмісту графіту.

Значення I_3 за мінімального вмісту вуглецевого волокна набагато вищі, ніж за максимального.

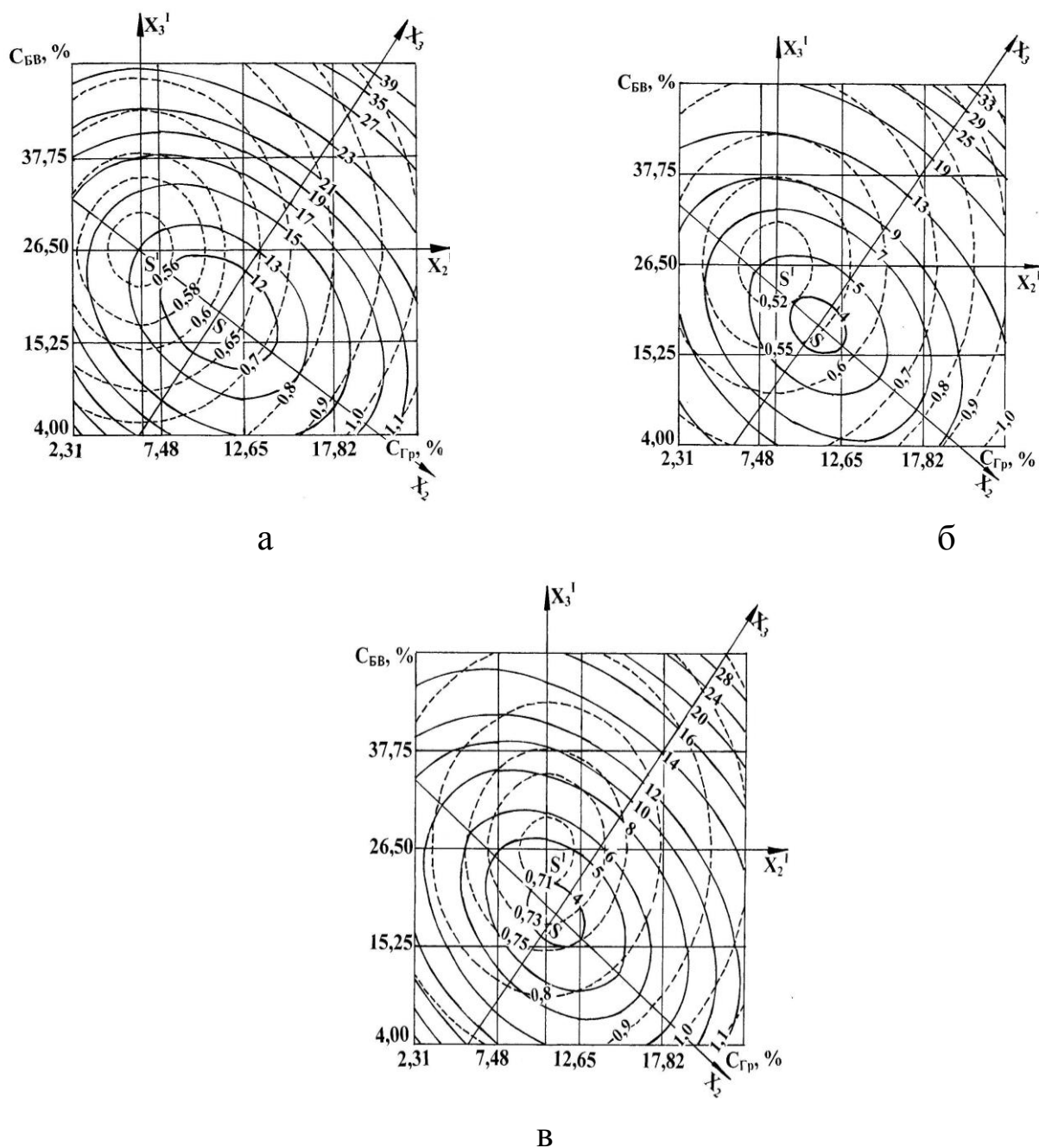


Рис. 5.3. Двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування під час тертя без мащення I_3 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К (крисковані лінії) полімерного композиту у залежності від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.3 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.3 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.3 в).

Із зростанням вмісту вуглецевого волокна I_3 зменшується, характер її залежності не змінюється і координати нового центру

незмінні. Для теплопровідності за температури 373 К мінімальні її значення за низького вмісту вуглецевого волокна спостерігаються для полімерних композитів, що містять 4-9% графіту і 23-30% базальтового волокна. За даної температури коефіцієнт теплопровідності залежить від вмісту графіту і не залежить від вмісту базальтового волокна. Чим більший вміст графіту, тим вища теплопровідність полімерного композиту. Під час зростання вмісту вуглецевого волокна характер залежності не змінюється, коефіцієнт теплопровідності зростає і зона його мінімальних значень зміщується в сторону більшого вмісту графіту. Із порівняння рис. 5.3 з рис. 5.1 і 5.2, видно, що інтенсивність зношування під час тертя без мащення набагато вища, ніж інтенсивності зношування на першому і другому етапах під час обмеженого мащення.

4. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що майже всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі. Виняток становить тільки інтенсивність зношування під час тертя на другому етапі I_2 під час обмеженого мащення за мінімального вмісту вуглецевого волокна ($x_1 = -1,5$), для якої оптимум знаходиться далеко за межами чинникового простору.

Так, для інтенсивності зношування за обмеженого мащення і без мащення визначальною є структура полімерного композиту і важливий вплив має вміст всіх трьох компонентів дисперсної фази, тоді як для коефіцієнтів теплопровідності важливу роль відіграє вміст вуглецевого волокна і графіту, а роль базальтового волокна незначна. Це дає можливість зробити висновки про оптимальний склад дисперсної фази полімерного композиту:

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на першому етапі тертя (I_1):**

$C_{extr(BB)}=27,00\%$; $C_{extr(Гр.)}=12,65\%$; $C_{extr(БВ)}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища полімера-матриці та дисперсної фази наповнювачів % (об.) полімерного композиту:

$C_{АПА}=44,31\%$; $C_{БВ}=26,32\%$; $C_{Гр.}=21,14\%$; $C_{БВ}=8,23\%$;

▪ для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому етапі тертя (I_2):

$C_{\text{extr (BB)}}=27,70\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}}=9,35\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=32,88\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази [% (об.)] полімерного композиту: $C_{\text{АПА}}=41,36\%$; $C_{\text{БВ}}=28,36\%$; $C_{\text{Гр}}=7,83\%$; $C_{\text{БВ}}=22,45\%$;

▪ для інтенсивності зношування без мащення (I_3):

$C_{\text{extr (BB)}}=26,25\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}}=11,13\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=19,02\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.): $C_{\text{АПА}}=54,95\%$; $C_{\text{БВ}}=24,62\%$; $C_{\text{Гр}}=8,54\%$; $C_{\text{БВ}}=11,89\%$;

▪ для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:

$C_{\text{extr (BB)}}=12,61\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}}=7,44\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=23,46\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.): $C_{\text{АПА}}=68,84\%$; $C_{\text{БВ}}=11,45\%$; $C_{\text{Гр}}=5,52\%$; $C_{\text{БВ}}=14,19\%$;

▪ для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:

$C_{\text{extr (BB)}}=14,70\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}}=7,80\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.): $C_{\text{АПА}}=63,13\%$; $C_{\text{БВ}}=14,11\%$; $C_{\text{Гр}}=5,83\%$; $C_{\text{БВ}}=16,93\%$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для інтенсивності зношування, привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=26,98\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр.)}}=11,04\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=26,17\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1 = 3,1538 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2 = 2,2172 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3 = 3,7444 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для коефіцієнта теплопровідності привів до таких результатів:

$\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=13,66\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр.)}}=7,62\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=24,98\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $\lambda_{473}=0,5945 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373}=0,4994 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

5. На рис. 5.4 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків композиту на першому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за

температури 473К (λ_{473}) – від вмісту вуглецевого волокна $C_{\text{ВВ}}$ (%) та базальтового волокна $C_{\text{БВ}}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{\text{Гр}} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$) (рис. 5.4 а), $C_{\text{Гр}} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.4 б), $C_{\text{Гр}} = 21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (рис. 5.4 в).

Як видно з рис. 5.4, мінімальні значення інтенсивності зношування композиту на першому етапі тертя за низького вмісту графіту спостерігаються для широкої ділянки вмісту вуглецевого волокна, причому у міру зменшення значень I_1 , ділянка чинникового простору вмісту вуглецевого волокна значно зменшується, та при низькому і високому вмісті базальтового волокна. Максимальні значення I_1 спостерігаються на широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна за низького вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту графіту (рис. 5.4 б) приводить до незначного збільшення значень функції відгуку, а потім до їх зменшення (рис. 5.4 в). Для I_1 під час збільшення вмісту графіту координати нового центру практично залишаються незмінними.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності за температури 473К і мінімального вмісту графіту спостерігаються для полімерних композитів з вмістом вуглецевого волокна в межах 7-13% і базальтового волокна в межах 18-26%. Максимальні значення коефіцієнта теплопровідності характерні для полімерних композитів з високим вмістом вуглецевого волокна і базальтового волокна.

Із зростанням вмісту вуглецевого волокна спостерігається зростання λ_{473} , яке не залежить від вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту графіту характер залежності залишається незмінним, новий початок координат незначно зміщується у бік вищих значень вмісту вуглецевого волокна і базальтового волокна. Значення λ_{473} за мінімального вмісту графіту менші, ніж за максимального.

6. На рис. 5.5 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків полімерного композиту на другому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) у залежності від вмісту

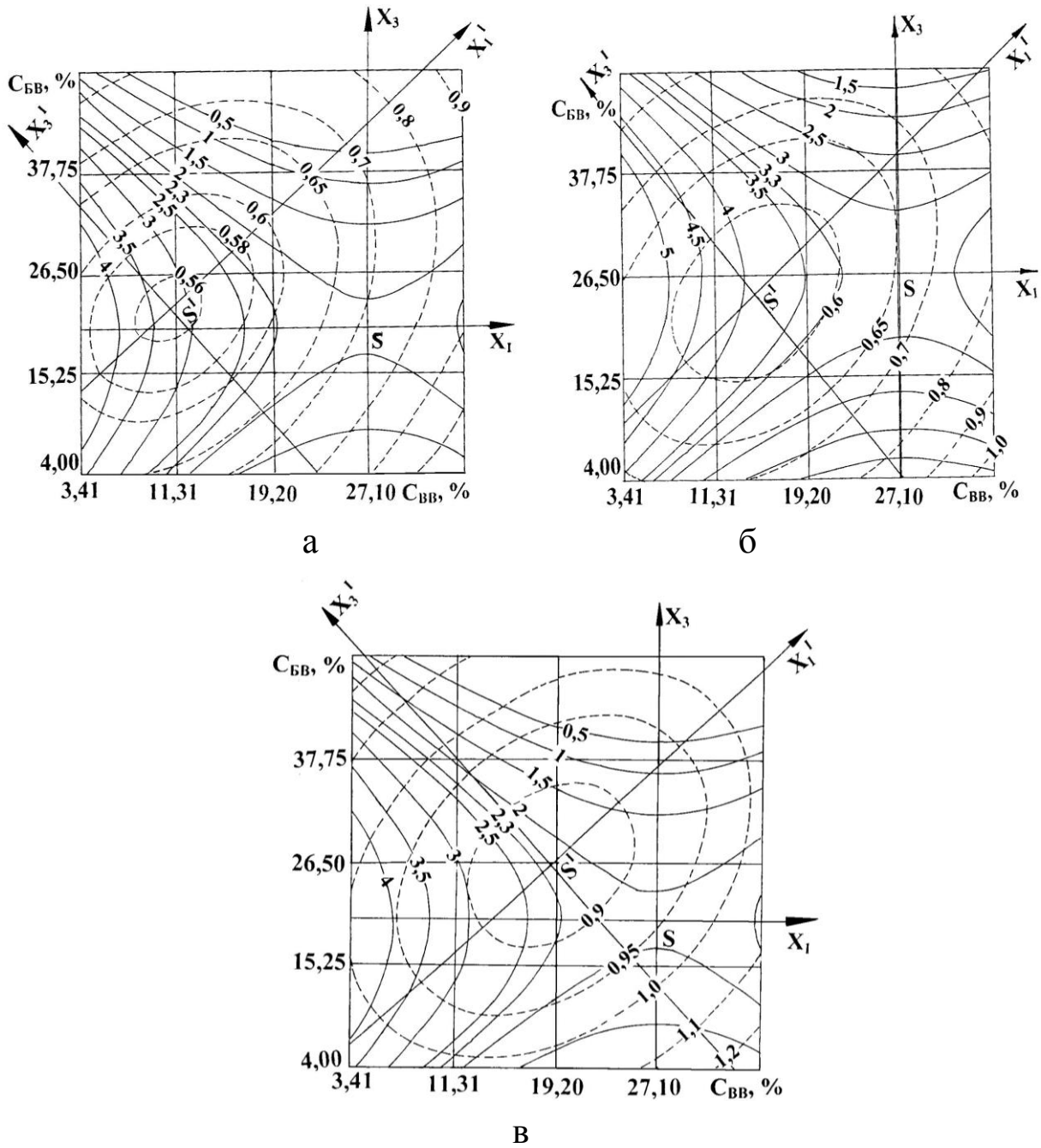
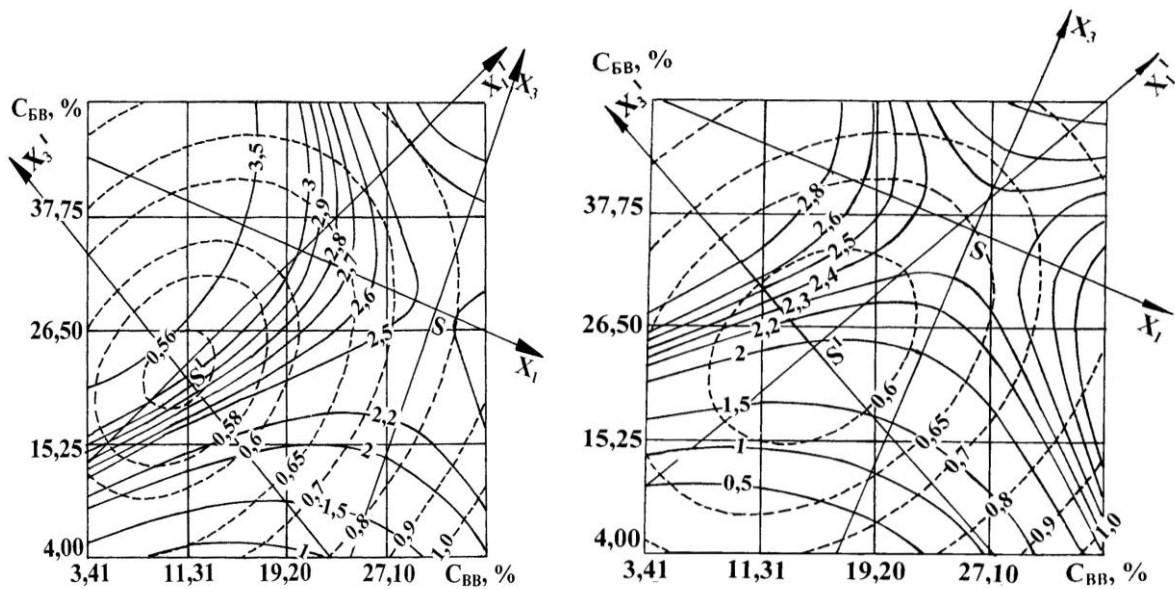


Рис. 5.4. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473К, суцільні – інтенсивність зношування під час першого етапу тертя ($S_1 = 0 \dots 10$ км) за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

вуглецевого волокна $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр}=3,43\%$ ($x_2 = - 1,5$) (рис. 5.5 а), $C_{Гр} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.5 б), $C_{Гр} = 21,88\%$ ($x_2 = + 1,5$) (рис. 5.5 в). Як видно з рис. 5.5, мінімальні значення інтенсивності зношування композиту під час другого етапу обмеженого мащення (I_2) характерні для низького вмісту базальтового волокна систем в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Максимальні значення I_2 характерні для твердих колоїдних систем з низьким вмістом вуглецевого волокна (до 15%) у широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту базальтового волокна та із зменшенням вмісту вуглецевого волокна I_2 зростає. Під час зростання вмісту графіту, максимальні значення I_2 спостерігаються уже за мінімального і максимального вмісту вуглецевого волокна та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна. Мінімальні значення I_2 спостерігаються для полімерного композиту з низьким та високим вмістом базальтового волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту графіту до 12,65% приводить до зменшення I_2 , а наступне зростання до 21,88% приводить до збільшення I_2 у декілька разів, тому інтенсивність зношування композитів за низького вмісту графіту буде менша, ніж за високого. Під час зростання вмісту графіту спостерігається незначне зміщення нового центру координат у чинниковому просторі.

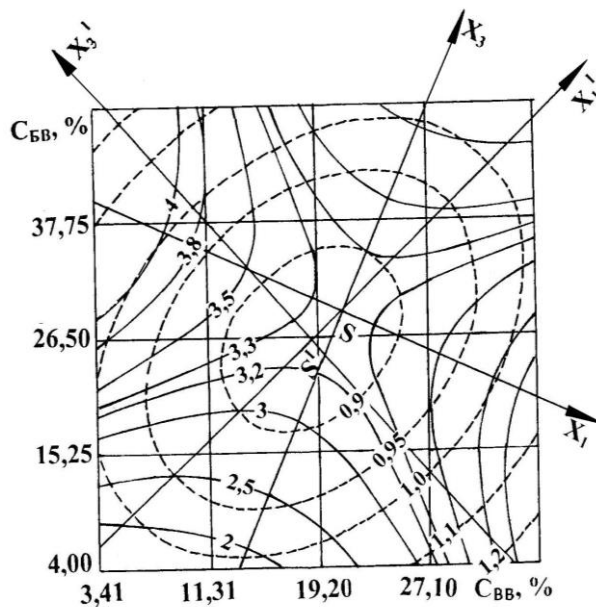
Для коефіцієнта теплопровідності мінімальні значення спостерігаються для композитів з низьким вмістом вуглецевого волокна (7-13%) та із вмістом базальтового волокна 18-26%.

Теплопровідність в даному випадку залежить від концентрації вуглецевого волокна і не залежить від концентрації базальтового волокна. Чим більший вміст вуглецевого волокна, тим вищий коефіцієнт теплопровідності.



а

б



в

Рис. 5.5. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473 K , суцільні лінії інтенсивність зношування під час другого етапу ($S_2 = 10\dots 25\text{ км}$) за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [$\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [$\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$].

Збільшення вмісту графіту приводить до зміщення нового центру координат у сторону високих значень вмісту базальтового і вуглецевого волокон.

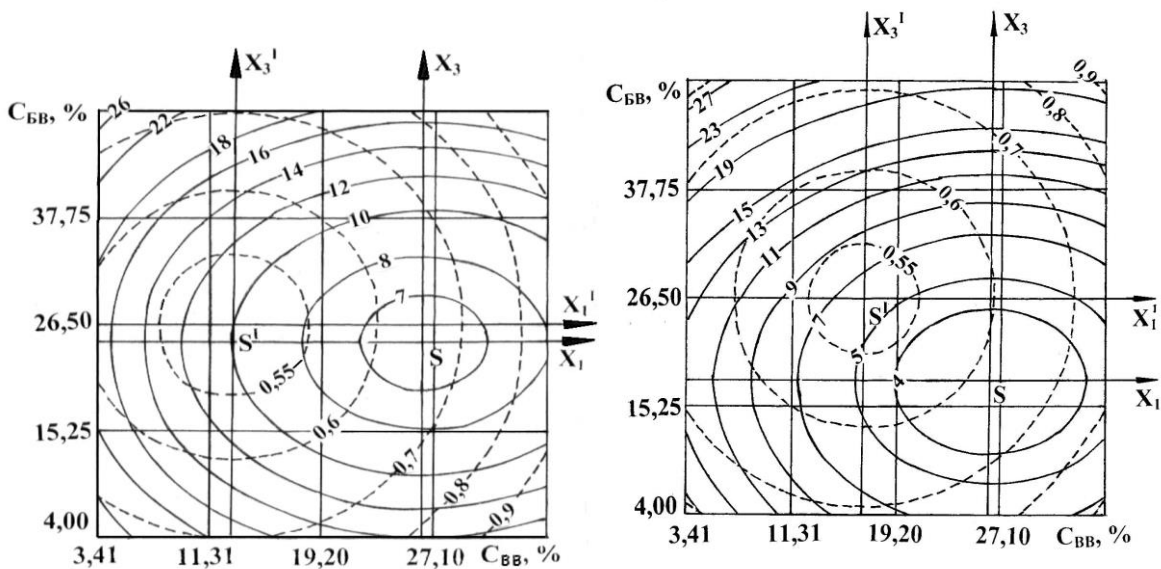
7. На рис. 5.6 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків композиту під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) у залежності від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокон $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$) (рис. 5.6 а), $C_{Гр} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.6 б), $C_{Гр} = 21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (рис. 5.6 в).

Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування без мащення за мінімального вмісту графіту буде спостерігатися за вмісту вуглецевого волокна в межах 22-30% та за вмісту базальтового волокна в межах 20-28%. Максимальні значення I_3 характерні для низького і високого вмісту базальтового волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна.

Для низького вмісту вуглецевого волокна у полімерному композиті, лінії рівних значень I_3 знаходяться в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту графіту значення I_3 практично не змінюються, характер її залежності не змінюється і нове начало координат зміщується в сторону менших значень вмісту базальтового волокна за незмінного вмісту вуглецевого волокна.

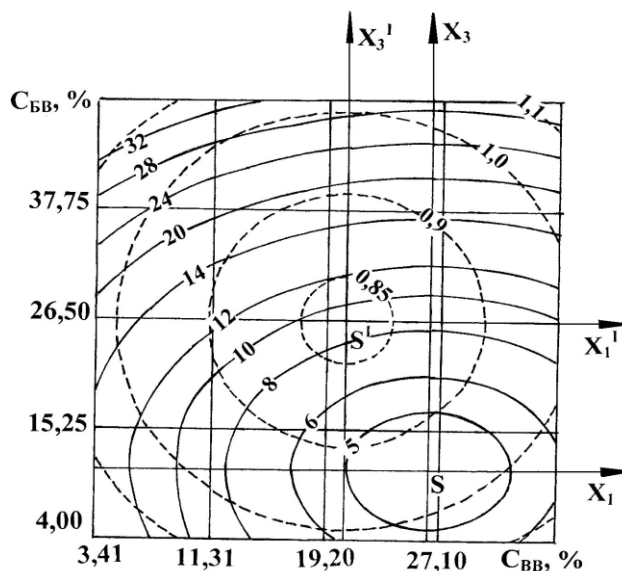
За максимального вмісту графіту (рис. 5.6 в) мінімальні значення I_3 характерні для низького вмісту базальтового волокна (5-16%) у полімерному композиті. Чим більший вміст базальтового волокна і чим менший вміст вуглецевого волокна, тим більша інтенсивність зношування I_3 .

Для теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) мінімальні значення за низького вмісту графіту спостерігаються для композиту, що містять 8-18% вуглецевого волокна і 19-32% базальтового волокна.



а

б



в

Рис. 5.6. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого $C_{БВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 373 K , суцільні лінії – інтенсивність зношування без мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 (10^{-7} [$\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{373} [$\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$].

Під час зростання вмісту графіту збільшуються значення коефіцієнта теплопровідності, характер залежності не змінюється. Збільшення вмісту графіту від $3,43$ до $12,65\%$ зміщує новий початок

координат в сторону більшого вмісту вуглецевого волокна за незмінного вмісту базальтового волокна.

Для полімерних композитів з високим вмістом ВВ максимальні значення коефіцієнта теплопровідності спостерігаються за мінімального і максимального вмісту базальтового волокна. Наступне зростання вмісту графіту до 21,88% приводить до зростання теплопровідності композиту і значного зменшення ділянки оптимуму. Для низького і високого вмісту базальтового волокна у композиті, λ_{373} не залежить від вмісту ВВ.

Для полімерних композитів з низьким вмістом вуглецевого волокна лінії рівних значень теплопровідності знаходяться в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Для обох функцій відгуку (I_3 та λ_{373}) мінімальні значення будуть характерні для низького вмісту графіту. Порівнюючи рис. 5.6 з рис. 5.4 і 5.5, видно, що інтенсивність зношування під час тертя без мащення I_3 набагато вища, ніж інтенсивність зношування на першому I_1 і другому I_2 етапах тертя за обмеженого мащення. Найбільший коефіцієнт теплопровідності має полімерний композит, що містить максимальний вміст графіту, найменший – мінімальний, що відповідає теорії теплопровідності, так як відомо, що коефіцієнт теплопровідності графіту вищий і становить 66 Вт/(м·К), ніж вуглецевого волокна (54 Вт/(м·К)), і більше, ніж базальтового волокна. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі.

8. На рис. 5.7 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків полімерного композиту на першому етапі тертя за обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) – від вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ}$ (%) та графіту $C_{Гр}$ (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{ВВ}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$) (рис. 5.7 а), $C_{ВВ}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.7 б), $C_{ВВ}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.7 в). Як видно з рис. 5.7, мінімальні значення інтенсивності зношування на першому

етапі обмеженого мащення за низького вмісту базальтового волокна спостерігаються для максимального вмісту графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна, причому в міру зменшення значень I_1 , ділянка чинникового простору вмісту вуглецевого волокна значно зменшується. Максимальні значення I_1 спостерігаються на широкій ділянці чинникового простору вмісту графіту за низького вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту базальтового волокна (рис. 5.7 б) приводить до збільшення значень функції відгуку. Мінімальні значення I_1 спостерігаються за мінімального і максимального вмістів графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Наступне збільшення вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57 % (рис. 5.7 в) приводить до зменшення значень I_1 . Для I_1 під час збільшення вмісту базальтового волокна координати нового центру практично залишаються незмінними.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності композиту за температури 473 К (λ_{473}) і мінімального вмісту базальтового волокна спостерігаються для низького вмісту вуглецевого волокна і графіту. Максимальні значення коефіцієнта теплопровідності характерні для високого вмісту вуглецевих компонентів дисперсної фази, тобто із зростанням вмісту вуглецевого волокна і графіту, теплопровідність зростає. Поступове збільшення вмісту базальтового волокна приводить спочатку до зменшення значень функції відгуку, а потім до їх збільшення. Це вказує на те, що великий вплив на теплопровідність має взаємодія двох концентраційних чинників. Під час зростання вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57 % (рис. 5.7 в) спостерігається збільшення теплопровідності композиту із зростанням вмісту графіту. Для високого вмісту графіту у полімерному композиті, λ_{473} не залежить від вмісту вуглецевого волокна. Під час зростання вмісту базальтового волокна ділянка мінімальних значень теплопровідності зміщується у бік вищих значень вмісту вуглецевого волокна і графіту.

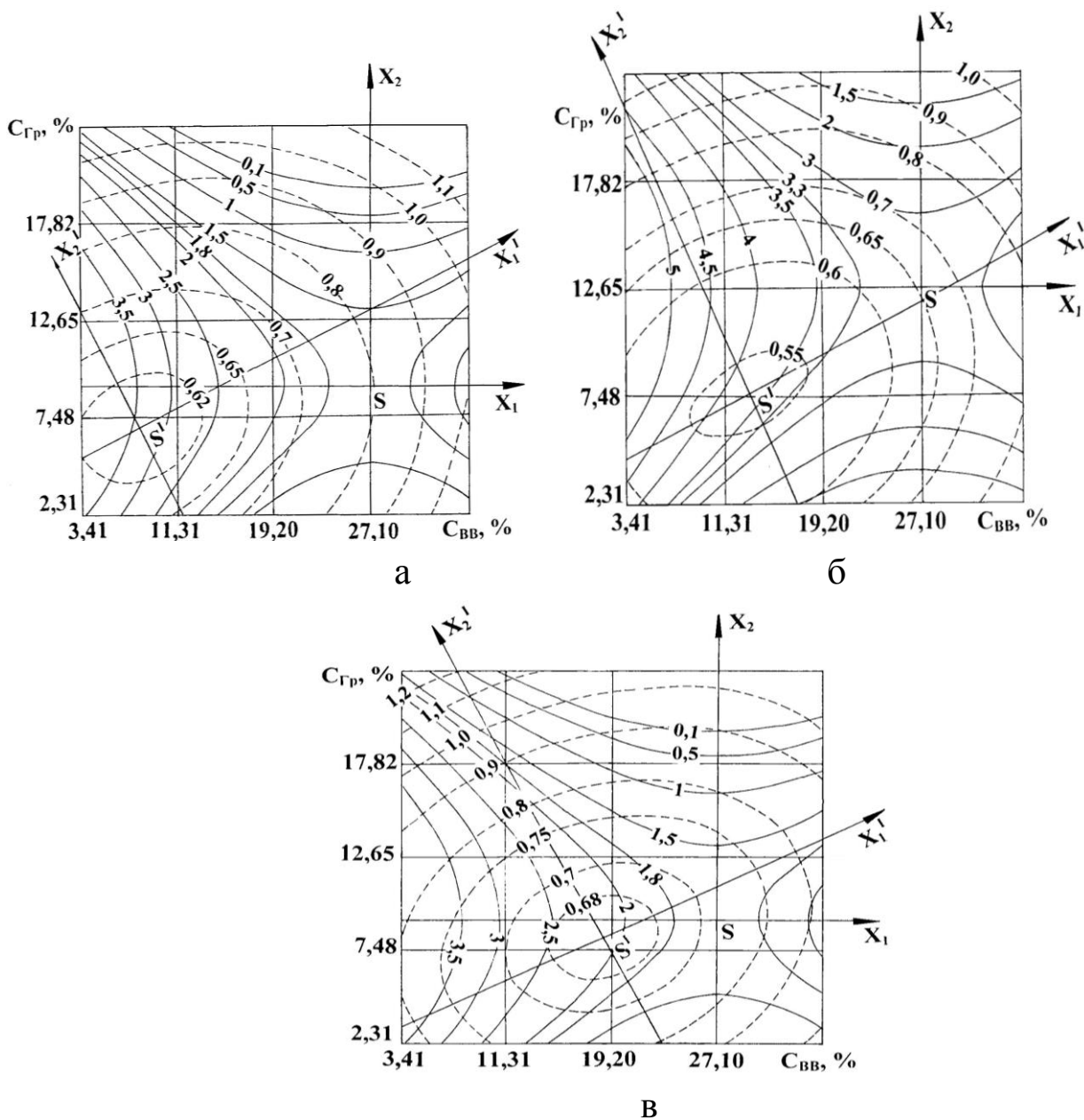


Рис. 5.7. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ}$ (%) та графіту $C_{Гр}$ (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{БВ}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473 К, суцільні лінії – інтенсивність зношування під час першого етапу тертя $S_1=0\dots 10$ км за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

9. На рис. 5.8 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків композиту на другому етапі обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за

температури 473К (λ_{473}) від вмісту вуглецевого волокна $C_{\text{ВВ}}$ (%) та графіту $C_{\text{Гр}}$ (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{\text{БВ}}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$) (рис. 5.8 а), $C_{\text{БВ}}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.8 б), $C_{\text{БВ}}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.8 в). Як видно з рис. 5.8, мінімальні значення інтенсивності зношування на другому етапі обмеженого мащення (I_2) спостерігаються для полімерних композитів з низьким вмістом вуглецевого волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту графіту. Максимальні значення I_2 характерні для високого вмісту вуглецевого волокна у системі з низьким і високим вмістом графіту. Із зростанням вмісту графіту, I_2 зменшується. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна, I_2 зростає, незалежно від вмісту графіту.

Поступове зростання вмісту базальтового волокна від 6,43 до 26,50% (рис. 5.8 б) приводить до того, що спостерігається різке зростання I_2 за низького і високого вмісту графіту.

Наступне зростання вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57% (рис. 5.8 в) приводить до того, що із збільшенням вмісту вуглецевого волокна в композиті I_2 зменшується, незалежно від вмісту графіту. Зростання вмісту базальтового волокна приводить до значного збільшення значень інтенсивності зношування. За мінімального і максимального вмісту базальтового волокна нове начало координат знаходиться за межами ділянки чинникового простору.

10. На рис. 5.9 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків композиту під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності – за температури 373 К (λ_{373}) від вмісту вуглецевого волокна $C_{\text{ВВ}}(\%)$ та графіту $C_{\text{Гр}}(\%)$ за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{\text{БВ}}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$) (рис. 5.9 а), $C_{\text{БВ}}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.9 б), $C_{\text{БВ}}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.9 в).

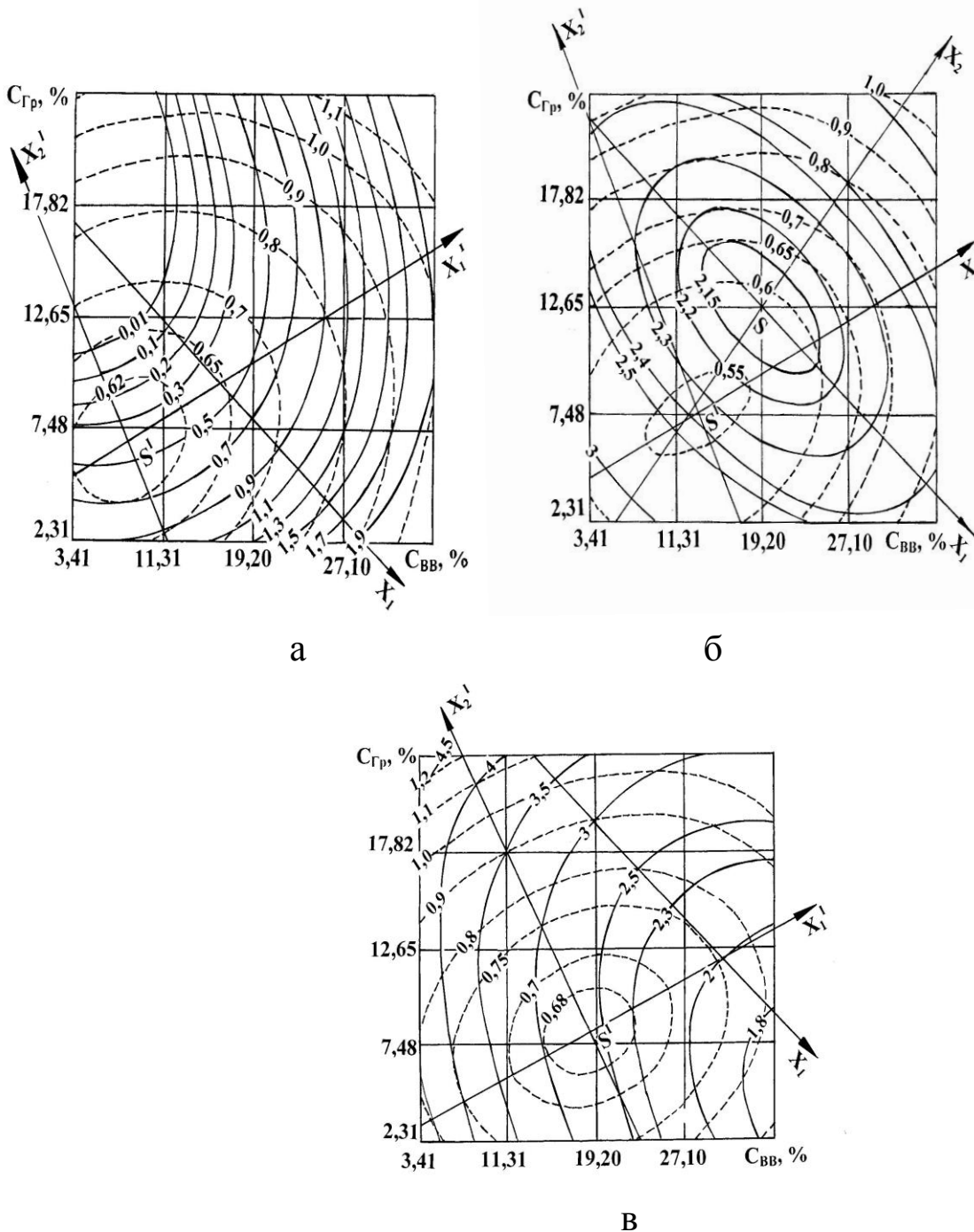


Рис. 5.8. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого C_{BB} (%) та графіту C_{Gr} (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{BB}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури $473K$, суцільні – інтенсивність зношування під час другого етапу тертя $S_2=10\dots 25$ км за обмеженого машення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

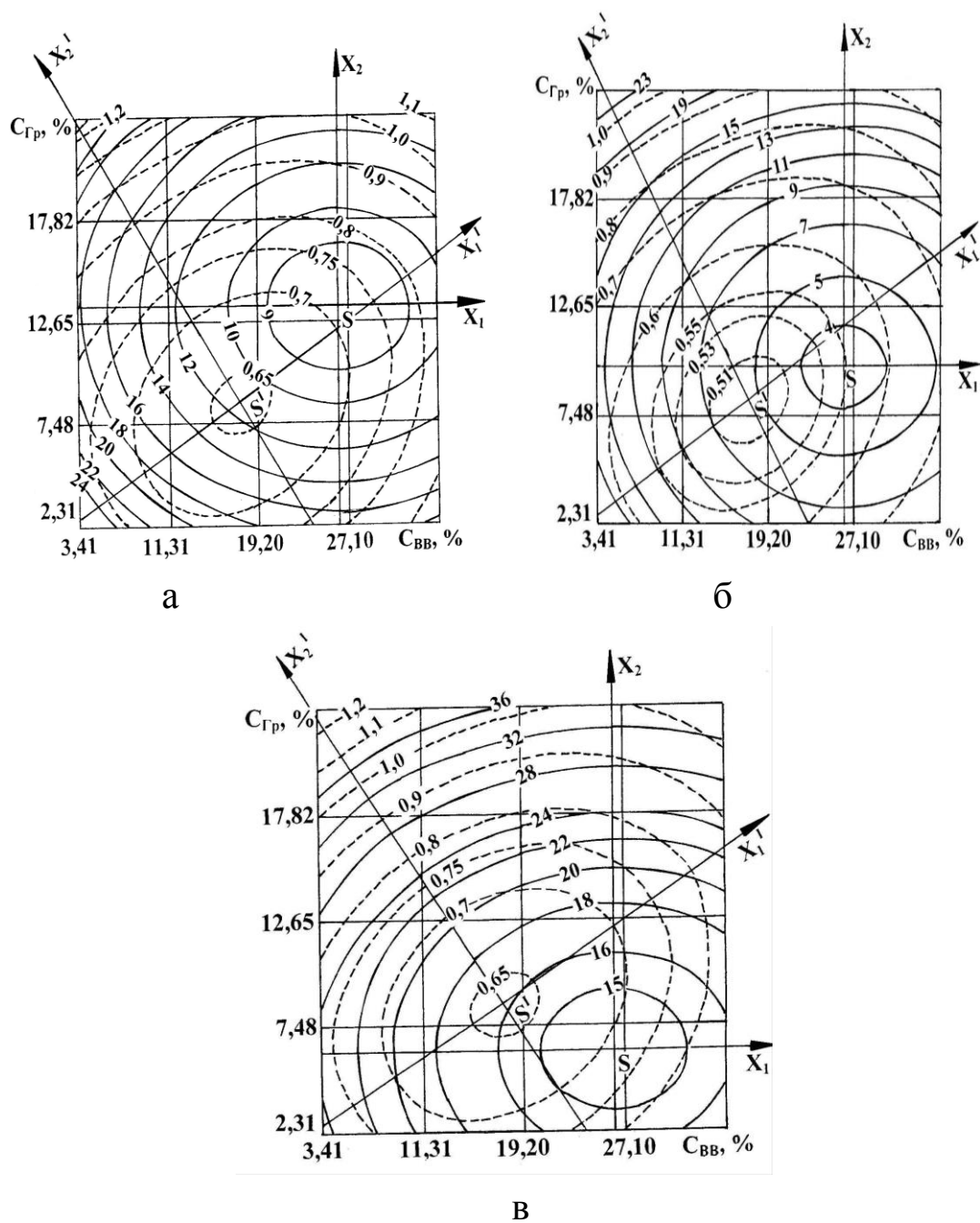


Рис. 5.9. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту у залежності від вмісту вуглецевого волокна $C_{BB}(\%)$ та графіту $C_{GP}(\%)$ за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{BB}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 373 К, суцільні – інтенсивність зношування без мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 ($10^{-7}[\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})]$) та коефіцієнта теплопровідності λ_{373} [Вт/(м·К)].

Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування без мащення I_3 за мінімального вмісту базальтового волокна спостерігається за вмісту вуглецевого волокна в межах 20-31% та за вмісту графіту в межах 9-16%. Максимальні значення I_3 характерні для низького і високого вмісту графіту в композиті в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна.

Поступове зростання вмісту базальтового волокна приводить спочатку до зменшення значень I_3 (рис. 5.9 б), а потім – до різкого зростання. За максимального вмісту базальтового волокна у композиті (рис. 5.9 в), мінімальні значення I_3 спостерігаються для низького вмісту графіту в полімерному композиті. Чим більший вміст графіту і чим менший вміст вуглецевого волокна в композиті, тим більша інтенсивність зношування I_3 . Із зростанням вмісту базальтового волокна характер залежностей практично не змінюється, координати нового центру зміщуються в сторону меншого вмісту графіту за незмінного вмісту вуглецевого волокна. Для теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) мінімальні значення спостерігаються за низького вмісту базальтового волокна у полімерному композиті, що містить 15-20% вуглецевого волокна і 7-10% графіту. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна і графіту теплопровідність композиту збільшується.

Максимальні значення теплопровідності характерні для високого вмісту графіту в полімерних композитах з низьким та високим вмістом вуглецевого волокна. Під час збільшення вмісту базальтового волокна від 6,43 до 26,50% значення λ_{373} зменшуються і ділянка мінімальних значень розширюється. За наступного збільшення вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57%, залежність теплопровідності від концентраційних чинників дуже близька до залежності за мінімального вмісту базальтового волокна (порівняйте рис. 5.9 а і 5.9 в). Із зростанням вмісту базальтового волокна характер залежності не змінюється, координати нового центру залишаються незмінними. Із порівняння рис. 5.9 з рис. 5.7 і 5.8, видно, що інтенсивність зношування композиту під час тертя без

мащення I_3 набагато вища, ніж інтенсивність зношування на першому I_1 і другому I_2 етапах тертя за обмеженого мащення. Теплопровідність не залежить від вмісту базальтового волокна.

11. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що майже всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі. Виняток становить тільки інтенсивність зношування на другому етапі I_2 під час обмеженого мащення за мінімального і максимального вмісту базальтового волокна ($x_3 = \pm 1,5$), для якої оптимуми знаходяться далеко за межами чинникового простору. Крім того, екстремальні точки збігаються з точками оптимуму, одержаними під час побудови двовимірних перерізів за фіксованих значень різних чинників.

Так, для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення і без мащення визначальною є структура полімерного композиту і важливий вплив має вміст всіх трьох дисперсних фаз, тоді як для коефіцієнтів теплопровідності важливу роль відіграє вміст вуглецевого волокна і графіту, а роль базальтового волокна незначна.

Це дає можливість зробити висновки про оптимальний склад полімерного композиту:

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на першому етапі тертя (I_1):**

$C_{extr(BB)}=27,00\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=12,65\%$; $C_{extr(BB)}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.):

$C_{(АПА)}=44,31\%$; $C_{(BB)}=26,32\%$; $C_{(\Gamma p)}=21,14\%$; $C_{(BB)}=8,23\%$;

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому етапі тертя (I_2):**

$C_{extr(BB)}=27,70\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=9,35\%$; $C_{extr(BB)}=32,88\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.):

$C_{(АПА)}=41,36\%$; $C_{(BB)}=28,36\%$; $C_{(\Gamma p)}=7,83\%$; $C_{(BB)}=22,45\%$

▪ **для інтенсивності зношування під час тертя без мащення (I_3):**

$C_{\text{extr (BB)}}=26,25\%$; $C_{\text{extr (Гр)}}=11,13\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=19,02\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.):

$C_{(\text{АПА})}=54,95\%$; $C_{(\text{БВ})}=24,62\%$; $C_{(\text{Гр})}=8,54\%$; $C_{(\text{БВ})}=11,89\%$;

▪ **для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:**

$C_{\text{extr (BB)}}=12,61\%$; $C_{\text{extr (Гр)}}=7,44\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=23,46\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.):

$C_{(\text{АПА})}=68,84\%$; $C_{(\text{БВ})}=11,45\%$; $C_{(\text{Гр})}=5,52\%$; $C_{(\text{БВ})}=14,19\%$;

▪ **для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:**

$C_{\text{extr (BB)}}=14,70\%$; $C_{\text{extr (Гр)}}=7,80\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази полімерного композиту у % (об.):

$C_{(\text{АПА})}=63,13\%$; $C_{(\text{БВ})}=14,11\%$; $C_{(\text{Гр})}=5,83\%$; $C_{(\text{БВ})}=16,93\%$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для інтенсивностей зношування привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=26,98\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=11,04\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=26,17\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1 = 3,1538 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2 = 2,2172 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3 = 3,7444 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для коефіцієнтів теплопровідності привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=13,66\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=7,62\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=24,98\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $\lambda_{473}=0,5945 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373}=0,4994 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок за всіма параметрами привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=23,45\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=9,68\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=25,67\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1=3,1038 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2=2,1317 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3=3,6888 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $\lambda_{473}=0,5889 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373}=0,5448 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

5.2. Залежність теплофізичних властивостей від температури для полімерних композитів зі полікомпонентною дисперсною фазою на основі ароматичного поліаміду

5.2.1. Планування експерименту

1. У проведеному дослідженні функцією відгуку являвся коефіцієнт теплопровідності полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, а незалежними змінними (чинниками) – концентрація графітованого вуглецевого волокна (ВВ) – x_1 , колоїдного графіту С-1 (Гр) – x_2 і базальтового волокна (БВ) – x_3 . Зміну теплофізичних властивостей полімерних композитів від температури представлялося описати інтерполяційними моделями у доволі широкому інтервалі варіювання чинників. Враховуючи це завдання і випадковість зміни теплофізичних властивостей, що знаходяться під впливом цілого комплексу змінних керованих і випадкових чинників, очікувалася нелінійна залежність між параметрами оптимізації і вибраними в експерименті чинниками та їх рівнями. Використовували рототабельне планування другого порядку за $k = 3$ (число дослідів дорівнювало 20). Найменування чинників, інтервали та рівні їх варіювання приведені в табл. 5.1, математична модель (5.11). У результаті реалізації робочої матриці (табл.5.2), отримані рівняння коефіцієнта теплопровідності λ_T від чинників (де T – температура випробувань):

$$\lambda_{473}=0,584+0,041x_1+0,096x_2-0,025x_1x_2-0,035x_1x_3+0,05x_1^2+0,067x_2^2+0,054x_3^2; \quad (5.77)$$

$$\lambda_{448}=0,567+0,034x_1+0,093x_2-0,02x_1x_2-0,024x_1x_3+0,055x_1^2+0,075x_2^2+0,048x_3^2; \quad (5.78)$$

$$\lambda_{423}=0,55+0,0304x_1+0,09x_2-0,024x_1x_2-0,0254x_1x_3+0,051x_1^2+0,074x_2^2+0,054x_3^2; \quad (5.79)$$

$$\lambda_{398}=0,534+0,024x_1+0,0884x_2-0,0215x_1x_2-0,019x_1x_3+0,051x_1^2+0,076x_2^2+0,053x_3^2; \quad (5.80)$$

$$\lambda_{373}=0,543+0,030x_1+0,096x_2-0,03x_1x_2+0,056x_1^2+0,07x_2^2+0,061x_3^2; \quad (5.81)$$

$$\lambda_{348}=0,515+0,035x_1+0,09x_2+0,063x_1^2+0,081x_2^2+0,048x_3^2; \quad (5.82)$$

$$\lambda_{323}=0,51+0,034x_1+0,107x_2+0,118x_1^2+0,146x_2^2+0,040x_3^2. \quad (5.83)$$

Отримані рівняння регресії дають можливість виявити залежність коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту від вмісту в них графіту, вуглецевого та базальтового волокон та температури.

5.2.2. Кореляційний аналіз

На основі отриманих результатів з метою прогнозування ділянки застосування і експлуатаційних властивостей шукали лінійний кореляційний зв'язок між коефіцієнтом теплопровідності полімерного композиту та температурою випробувань з урахуванням вмісту інгредієнтів дисперсної фази. Вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p) розраховували за [213]. Висували нульову гіпотезу H_0 :

$$\rho = 0$$

↑

$$r_p \neq 0$$

рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції (ρ)

(немає надійного лінійного зв'язку), статистичну оцінку якому було дано за r_p , перевіряли з рівнем значущості $\alpha = 0,05$. Критичним значенням коефіцієнта кореляції [2]: $r_{кр.} \{ \alpha = 0,05; f = N - 2 = 7 - 2 = 5 \} = 0,754$ та за z -перетворенням Фішера, розрахоавючи добуток ($z_{табл.} \cdot \sigma_z$), де $z_{табл.}$ є квантиль випадкової величини r_p для ймовірності p : $z_p \{ p = 1 - \frac{\alpha}{2} = 0,975 \} = 1,96$ [213] і середнє квадратичне відхилення для функції z перетворення Фішера r_p , $\sigma_z = 0,5$ [213], де $N = 7$ – кількість досліджених температур, тоді $(z_{табл.} \cdot \sigma_z) = 0,98$. Розрахункові значення коефіцієнтів кореляції зведені у табл. 5.3.

Ступінь лінійності кореляційного зв'язку знайдемо, ввівши означення *коефіцієнта лінійності* кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(r) = \left| \frac{r_p}{r_{кр.}} \right| \text{ та } \xi_2(\dot{z}) = \left| \frac{z_p}{(z_p \cdot \sigma_z)} \right|, \quad (5.84)$$

при цьому *ступінь нелінійності* кореляційного зв'язку оцінювали за:

$$\xi_1(r) = \left| \frac{r_{кр.}}{r_p} \right| \text{ та } \xi_1(\dot{z}) = \left| \frac{(z_{т.} \cdot \sigma_z)}{z_p} \right|, \quad (5.85)$$

Результати розрахунку $\xi_1(r)$, $\xi_2(r)$, $\xi_1(\bar{Z})$, $\xi_2(\bar{Z})$ зведені в табл. 5.3. Як видно з табл. 5.3, $r_{кр.} > |r_{p,i}|$ та $(z_{T.} \cdot \sigma_{z_i}) > |z_{p,i}|$, то нульова гіпотеза H_0 про рівність нулю генерального коефіцієнта кореляції приймається з $p = 0,95$, тобто немає підстав вважати, що між λ_i (де $i = 1-7, 11-16$) і T є тісний лінійний зв'язок, а між λ_i (де $i = 8, 9, 10, 17$) і T такий зв'язок є статистично надійний.

5.2.3. Регресійний аналіз

За значеннями коефіцієнта кореляції знайдемо лінійні рівняння для композитів $i = 8, 9, 10, 17$ у формі:

$$y = b_0 + b_i x, \quad (5.86)$$

яке за [213] має вигляд: $\lambda_i = \bar{\lambda}_i + r_p \cdot \frac{S_{\lambda}}{S_T} (T - \bar{T})$. (5.87)

Таблиця 5.3

Результати кореляційного аналізу між теплопровідністю твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 та вмістом графітованого вуглецевого волокна (x_1), колоїдного графіту (x_2) та базальтового волокна (x_3) у дисперсній фазі

№ КОМПОЗИТУ (i)	Кодовані рівні чинників			r_p	$r_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$
	x_1	x_2	x_3				
1	0	+1,682	0	-0,436	0,754	0,578	1,729
2	+1	+1	+1	-0,565	0,754	0,749	1,335
3	+1,682	0	0	-0,352	0,754	0,467	2,142
4	-1,682	0	0	-0,483	0,754	0,641	1,561
5	0	-1,682	0	-0,429	0,754	0,569	1,758
6	-1	-1	-1	-0,712	0,754	0,944	1,059
7	+1,682	+1,682	+1,682	-0,729	0,754	0,967	1,034
8	0	0	+1,682	+0,851	0,754	1,129	0,886
9	0	0	-1,682	+0,851	0,754	1,129	0,886
10	-1,682	-1,682	-1,682	-0,794	0,754	1,053	0,950
11	+1	+1	-1	-0,078	0,754	0,103	9,667
12	+1	-1	+1	+0,448	0,754	0,594	1,683
13	+1	-1	-1	+0,505	0,754	0,670	1,493
14	-1	+1	+1	+0,254	0,754	0,337	2,969
15	-1	+1	-1	-0,424	0,754	0,562	1,778
16	-1	-1	+1	-0,044	0,754	0,058	17,136
17	0	0	0	+0,964	0,754	1,279	0,782

Продовження табл. 5.3

№ сис-теми (i)	Кодовані рівні чинників			z _p	(z _{табл.} · σ _z)	ξ ₂ (Ż)	ξ ₁ (Ż)
	x ₁	x ₂	x ₃				
1	0	+1,682	0	0,467	0,98	0,477	2,099
2	+1	+1	+1	0,641	0,98	0,654	1,529
3	+1,682	0	0	0,296	0,98	0,302	3,311
4	-1,682	0	0	0,529	0,98	0,540	1,853
5	0	-1,682	0	0,459	0,98	0,468	2,135
6	-1	-1	-1	0,892	0,98	0,910	1,099
7	+1,682	+1,682	+1,682	0,926	0,98	0,945	1,058
8	0	0	+1,682	1,260	0,98	1,286	0,778
9	0	0	-1,682	1,260	0,98	1,286	0,778
10	-1,682	-1,682	-1,682	1,081	0,98	1,103	0,906
11	+1	+1	-1	0,078	0,98	0,080	12,56 4
12	+1	-1	+1	0,483	0,98	0,493	2,029
13	+1	-1	-1	0,556	0,98	0,567	1,763
14	-1	+1	+1	0,260	0,98	0,265	3,769
15	-1	+1	-1	0,453	0,98	0,462	2,163
16	-1	-1	+1	0,044	0,98	0,045	22,27 3
17	0	0	0	2,003	0,98	2,044	0,489

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

$$y = b_0 + \frac{b_1}{x}; \quad (5.88)$$

$$y = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 \quad (5.89)$$

де $y = \lambda_t$, $x = T$.

Використовуючи метод найменших квадратів знаходили коефіцієнти b_0 і b_1 рівнянь (5.88) і (5.89), вирішуючи такі системи нормальних рівнянь відносно цих коефіцієнтів:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N y_i = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i} + N \cdot b_0 \\ \sum_{i=1}^N y_i \cdot \frac{1}{x_i} = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i^2} + b_0 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i} \end{cases} \quad (5.90)$$

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i + b_{11} N \\ \sum_{i=1}^N x_i y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i^2 y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^4 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i^2 \end{cases} . \quad (5.91)$$

Адекватність рівнянь перевіряли за критерієм Фішера, попередньо розраховуючи дисперсію адекватності та дисперсію помилки.

Рівняння (5.90) і (5.91) для $i = 1-7, 11-16$ та рівняння (5.88) і (5.89) для $i = 8, 9, 10, 17$ та розрахункові F_p і табличні F_T значення критерію Фішера приведені у табл. 5.4. Табличне значення критерію Фішера взято з табл. [213, 228] для рівня значущості $\alpha = 0,05$ та числа ступенів вільностей адекватності $f_{ад.} = N - \lambda^* = 7 - 2 = 5$ та $7 - 3 = 4$ [де λ^* – число коефіцієнтів моделей: $\lambda^* = 2$ для (5.88) і (5.90), та $\lambda^* = 3$ для (5.89)] та для помилки експерименту $f_{\epsilon} = N - 1 = 7 - 1 = 6$:

$$F_T \{ \alpha = 0,05; f_{ад.} = 5; f_{\epsilon} = 6 \} = 4,39$$

$$F_T \{ \alpha = 0,05; f_{ад.} = 5; f_{\epsilon} = 6 \} = 4,53.$$

Ступінню адекватності математичних моделей давали оцінку за

$$\text{співвідношенням: } \xi_1(F) = \frac{F_T}{F_p}, \quad (5.92)$$

за ступінню неадекватності математичних моделей давали оцінку за

$$\text{співвідношенням: } \xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T}. \quad (5.93)$$

Результати оцінок зведені у табл. 5.4. З даних табл. 5.4 видно, що ступені адекватності результатів, що апроксимовані за (5.89) більші, ніж за (5.88).

На підставі табл. 5.4 на рис. 5.10-5.12 показані залежності коефіцієнтів теплопровідності композитів на основі ароматичного поліаміду від температури за різного вмісту компонентів дисперсної фази.

Таблиця 5.4

Апроксимація результатів $\lambda = f(T)$ математичними моделями
(5.17) і (5.18) та оцінка адекватності цих моделей

№ композиту (i)	Рівняння математичних моделей	F _p	F _T	ξ ₁ (F)	ξ ₂ (F)
1	$\lambda_1 = 0,6655 + \frac{107,5195}{T}$	0,883	4,39	4,972	0,201
2	$\lambda_2 = 0,5799 + \frac{100,6975}{T}$	0,700	4,39	6,271	0,159
3	$\lambda_3 = 0,5864 + \frac{74,8911}{T}$	0,964	4,39	4,554	0,220
4	$\lambda_4 = 0,4517 + \frac{84,6586}{T}$	0,825	4,39	5,321	0,188
5	$\lambda_5 = 0,4221 + \frac{78,5234}{T}$	0,894	4,39	4,911	0,204
6	$\lambda_6 = 0,3552 + \frac{89,2308}{T}$	0,481	4,39	9,127	0,110
7	$\lambda_7 = 0,1660 + \frac{412,7313}{T}$	0,442	4,39	9,932	0,101
8	—				
9	—				
10	—				
11	$\lambda_{11} = 0,7773 + \frac{34,7233}{T}$	1,162	4,39	3,778	0,265
12	$\lambda_{12} = 0,5970 + \frac{33,5801}{T}$	1,018	4,39	4,312	0,232
13	$\lambda_{13} = 0,8253 - \frac{44,2769}{T}$	0,979	4,39	4,484	0,223
14	$\lambda_{14} = 0,8896 - \frac{21,1173}{T}$	1,166	4,39	3,765	0,266
15	$\lambda_{15} = 0,6672 + \frac{54,4290}{T}$	0,924	4,39	4,751	0,210
16	$\lambda_{16} = 0,5789 + \frac{13,1905}{T}$	1,490	4,39	2,946	0,339
17	—				
1	$\lambda_1 = 4,6225 - 0,0182 \cdot T + 2,21 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,481	4,53	9,418	0,106
2	$\lambda_2 = 3,7785 - 0,0144 \cdot T + 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,201	4,53	22,537	0,044
3	$\lambda_3 = 4,2305 - 0,01723 \cdot T + 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,283	4,53	16,007	0,062
4	$\lambda_4 = 3,1812 - 0,01234 \cdot T + 1,49 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,511	4,53	8,865	0,113
5	$\lambda_5 = 3,2083 - 0,01275 \cdot T + 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,573	4,53	7,906	0,126
6	$\lambda_6 = 2,3163 - 0,008295 \cdot T + 0,975 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,269	4,53	16,840	0,059
7	$\lambda_7 = 9,6233 - 0,04035 \cdot T + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,149	4,53	30,403	0,033
8	$\lambda_8 = 0,0006 \cdot T + 0,443$				
9	$\lambda_9 = 0,0006 \cdot T + 0,443$				
10	$\lambda_{10} = -0,0024 \cdot T + 1,739$				

11	$\lambda_{11} = 3,7243 - 0,0145 \cdot T + 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	1,213	4,53	3,735	0,268
12	$\lambda_{12} = 2,1194 - 0,0072 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	1,455	4,53	3,113	0,321
13	$\lambda_{13} = 2,0796 - 0,0073 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,564	4,53	8,032	0,125
14	$\lambda_{14} = 2,2954 - 0,0076 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,890	4,53	5,090	0,196
15	$\lambda_{15} = 2,3352 - 0,0075 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,902	4,53	5,022	0,199
16	$\lambda_{16} = 2,2774 - 0,0085 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,998	4,53	4,539	0,220
17	$\lambda_{17} = 0,0005 \cdot T + 0,354$				

Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають полімерні композити, що містять максимальну кількість графіту (рис. 5.10, крива 1), а також колоїдні системи, в яких вміст трьох компонентів відповідає за планом "+1" (рис. 5.11, крива 7). Найменший коефіцієнт теплопровідності мають тверді колоїдні системи, що містять мінімальну кількість графіту (рис. 5.10, 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 рис. 5.12 показано лінійну залежність коефіцієнта теплопровідності від температури за мінімального вмісту вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис. 5.12, крива 10), причому із зростанням температури коефіцієнт теплопровідності зменшується. За мінімального і максимального вмісту базальтового волокна (рис. 5.12, криві 8,9) і за рівнями $x_1, x_2, x_3 = 0$ (рис. 5.12, крива 17) спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності від температури. Вплив температури найбільш суттєвий для полімерних композитів з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис. 5.11 крива 7, рис. 5.12, крива 10).

Пояснити виявлені закономірності $\lambda = f(T)$ можна наступним чином. Компоненти дисперсної фази працюють як зв'язані елементи. Якщо для однокомпонентної дисперсної фази – вуглецевого волокна – теплопровідність від температури лінійно зростає, то для системи з трикомпонентною дисперсною фазою ця закономірність змінюється: для більшості співвідношень компонентів дисперсної фази

теплопровідність полімерного композиту з температурою знижується, проходячи через мінімум.

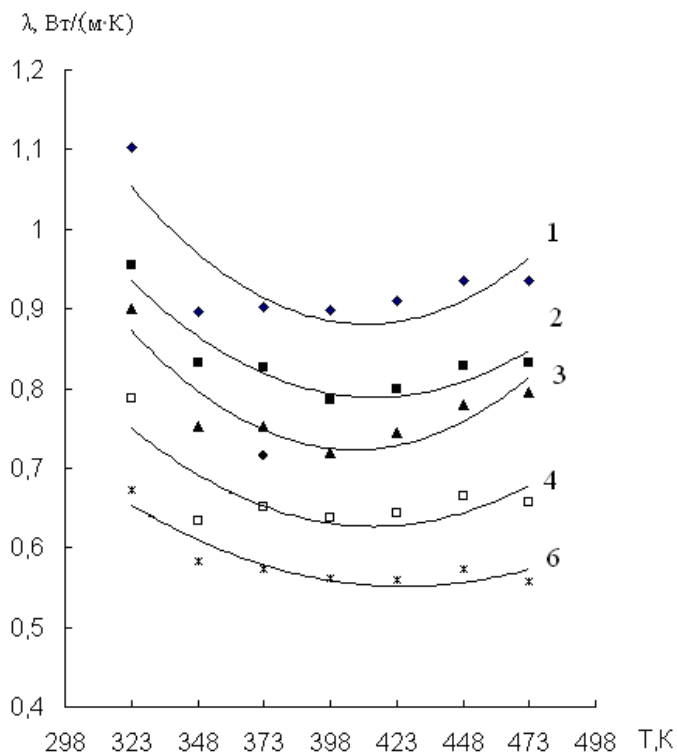


Рис. 5.10. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду: 1 – з максимальним вмістом графіту (23 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2=+1,682$; $x_3=0$); 2 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ+18,8 мас.ч. графіту+39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1=+1$; $x_2=+1$; $x_3=+1$); 3 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (35мас. 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+6,5мас.ч. графіту+13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1=-1$; $x_2=-1$; $x_3=-1$).

Крім того, чим більший сумарний вміст компонентів дисперсної фази, тим сильніше виявляється ця закономірність. І лише за максимального і мінімального вмісту базальтового волокна, а також за мінімального вмісту всіх трьох компонентів дисперсної фази ця закономірність перетворюється на лінійну залежність. Наявність мінімуму на залежності $\lambda = f(T)$ свідчить, що модель комірки твердої колоїдної системи (рис. 5.13), яка містить вуглецеві волокна з високою теплопровідністю та базальтові волокна з низькою теплопровідністю розподілених за законом Вейбулла або гамма-

розподілом за наявності в ній високодисперсного компонента дисперсної фази – графіту з високою теплопровідністю, значно змінює процес проходження теплового потоку під час теплопровідності, порівняно з однокомпонентною дисперсною фазою.

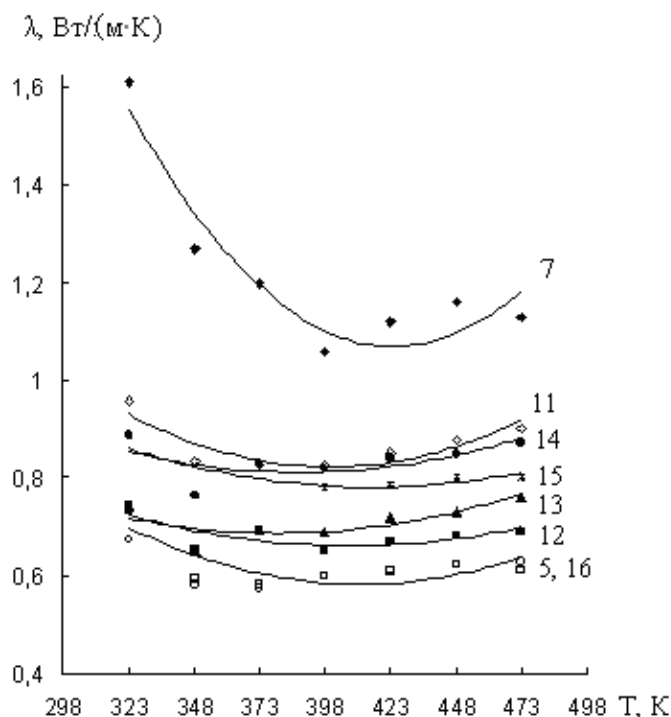


Рис. 5.11. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду: 5 – з мінімальним вмістом графіту (2,31 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2 = -1,682$; $x_3=0$); 7 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (34,99 мас. ч.), графіту (22,99 мас. 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 ($x_1 = -1$; $x_2 = -1$; $x_3 = +1$).

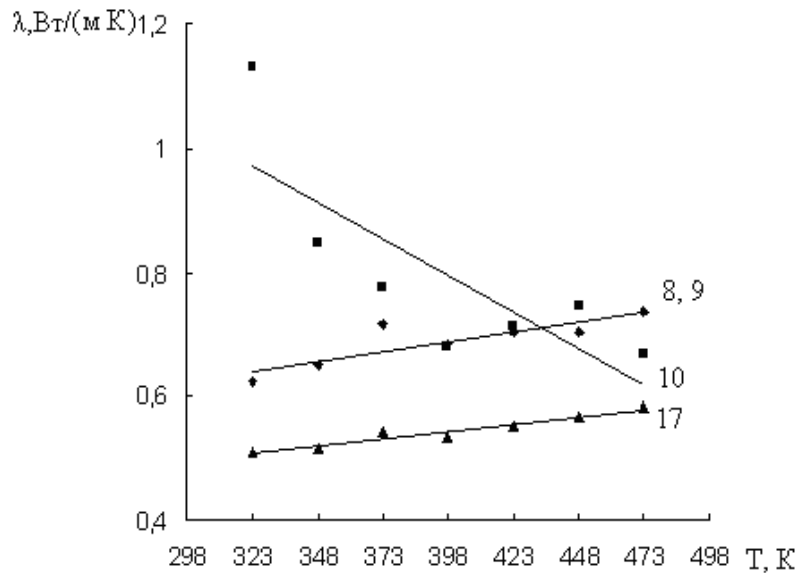


Рис. 5.12. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду: 8 – з максимальним вмістом базальтового волокна (49,61 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=+1,682$); 9 – з мінімальним вмістом базальтового волокна (4,00 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=-1,682$); 10 – з мінімальним вмістом вуглецевого волокна (3,4 мас. ч.)+графіту (2,3 мас. ч.) + базальтового волокна (4,00 мас. ч.) $x_1=-1,682$; $x_2=-1,682$; $x_3=-1,682$); 17 – за відсутності дисперсної фази ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=0$).

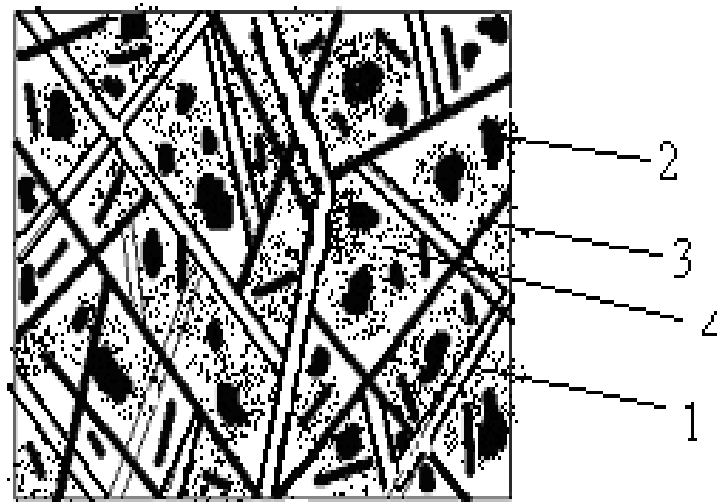


Рис. 5.13. Модель комірки полімерного композиту, яка містить вуглецеві волокна (1) з високою теплопровідністю та базальтові волокна (3) з низькою теплопровідністю, за наявності в ній високодисперсного компонента – графіту (2) з високою теплопровідністю та дисперсійне середовище – ароматичний поліамід фенілон С-2 (4).

Висновки до розділу 5

1. На інтенсивність зношування зразків полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду на шляху тертя 0...10 км під час обмеженого мащення впливає вміст вуглецевого волокна. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна інтенсивність зношування зразків полімерного композиту зменшується, тобто зростає зносостійкість матеріалу. Максимальна інтенсивність зношування на шляху тертя 0...10 км під час обмеженого мащення спостерігається за низького вмісту вуглецевого волокна.

2. На інтенсивність зношування зразків полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду на шляху тертя 10...25 км під час обмеженого мащення впливає вміст вуглецевого і базальтового волокна в дисперсній фазі, при цьому, чим менший вміст вуглецевого волокна та чим більший вміст базальтового волокна в дисперсній фазі, тим вища інтенсивність зношування, тобто система має більш абразивні властивості. Інтенсивність зношування за низького вмісту графіту менша, ніж за високого вмісту.

3. Інтенсивність зношування під час тертя зразків твердої колоїдної системи без мащення збільшується, із зростанням вмісту базальтового волокна та із зменшенням вмісту вуглецевого волокна. Значення інтенсивності зношування під час тертя без мащення набагато вищі, ніж під час обмеженого мащення на шляху тертя 0...10 км та 10...25 км.

4. Коефіцієнти теплопровідності полімерних композитів за температур 373 і 473 К залежать від вмісту вуглецевого волокна і графіту та мало залежать від вмісту базальтового волокна в дисперсній фазі, при цьому коефіцієнт теплопровідності зростає під час збільшення вмісту вуглецевого волокна і графіту.

5. Застосовуючи отримані рівняння $\lambda = f(T)$ та $I = f(\text{вмісту компонентів})$, а також експериментальні залежності, можна в досліджуваному інтервалі температур і концентрацій компонентів дисперсної фази полімерного композиту прогнозувати питому

інтенсивність зношування, знаючи коефіцієнт теплопровідності полімерного композиту.

6. Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають полімерні композити, що містять максимальну досліджену кількість графіту, найменший коефіцієнт теплопровідності мають полімерні композити, що містять мінімальну кількість графіту. Вплив температури на теплопровідність найбільш помітно для полімерних композитів з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна в дисперсній фазі.

7. Для більшості співвідношень компонентів дисперсної фази полімерних композитів теплопровідність з температурою знижується, проходячи через мінімум.

8. У науковий обіг під час дослідження теплофізичних та трибологічних властивостей полімерних композитів вперше введено означення ступеня лінійності (або нелінійності) кореляційного зв'язку та ступеня адекватності (або неадекватності) математичних моделей.

9. Продискутована методологія інтерпретації результатів дослідження за математичними моделями другого порядку.

10. Досліджені умови рототабельності планів другого порядку і показано, що ці умови виконуються й для рототабельних планів другого порядку не лише для дво- та чотиричинникового експерименту, а й для тричинникового.

РОЗДІЛ 6 ФТОРВМІСНІ ПОЛІМЕРИ

1. ФТОР- І ХЛОРВУГЛЕВОДНІ

1.1. Будова і властивості фтор- і фторхлорвуглеводнів.

У зв'язку з розвитком ряду нових галузей техніки з'явилася необхідність в змащувальних матеріалах і рідинах, що відрізняються стійкістю до дуже високих температур і сильно агресивних хімічних речовин. Для цієї мети виявилися цілком придатні нові класи хімічних сполук; фторвуглеводні і хлор- вуглеводні [1,2].

Фторвуглеводні.

Вивчення велися в період другої світової війни і в післявоєнні фторвуглеводнів розпочалось порівняно недавно. Фторвмісні масла були вперше розроблені для використання в механізмах з шестифтористим ураном, що одержується в процесі поділу ізотопів урану [1]. Особливо інтенсивні дослідження фторвуглеводнів роки.

Фторвуглеводневі масла можуть складатися з повністю фторованих парафінових, нафтенових, ароматичних вуглеводнів або вуглеводнів змішаноготипу з бічними ланцюгами і циклами.

Фторвуглеводні отримують шляхом заміни у вуглеводнях атомів водню фтором. Префікс «перфтор» до назви вуглеводня означає заміну всіх атомів водню біля атомів вуглецю фтором. Наприклад, сполука CF_4 називається перфторметаном. Пряме фторування вуглеводнів протікає дуже бурхливо і супроводжується вибухом. Міцність зв'язку вуглець - фтор складає 104 ккал/моль, а зв'язок вуглець — водень всього 86 ккал/моль. У молекулі фтор- вуглеців також міцніший зв'язок вуглець — вуглець, чим в молекулі вуглеводнів. У молекулі етану, наприклад, вона рівна 80 ккал/моль, а в молекулі перфторетана 124 ккал/моль.

Фторвуглеводні на вигляд представляють прозорі або злегка жовтуваті рідини різної в'язкості без запаху. Вони добре розчиняються в петролійнім і етиловому ефірі, хлорованих вуглеводнях і не розчиняються в спиртах, воді та бензолі.

За фізичними властивостями вони різко відрізняються від вуглеводнів.

Фторвуглеводні характеризуються виключно високою термічною і хімічною стабільністю [3]. Густина фторвуглеводнів в 2—3 рази вища за густину відповідних вуглеводнів і з підвищенням температури зменшується приблизно в 3 рази швидше.

Фторвуглеводні володіють достатньо задовільними змащувальними властивостями. Противозносні властивості їх можуть бути поліпшені додаванням хлорфторвуглеців або спеціальних добавок.

Хлорфторвуглеводні.

Разом з фторвуглеводнями знайшли застосування хлорфторвуглеводні, які є значно дешевшими продуктами, ніж фторвуглеводні. Найбільше застосування як змащувальні мастила і рідини одержали полімери хлортрифторетилену різної в'язкості [4].

Хлорфторвуглеводні по зовнішньому вигляді схожі на фторвуглеводні - це безбарвні або жовтуваті рідини без запаху. Вони добре розчиняються в значній частині розчинників, зокрема у вуглеводнях. Введення хлора в молекулу фторвуглеводню підвищує його температуру кипіння, покращує в'язкісно-температурну характеристику, але одночасно знижує термоокисну стабільність. Індекс в'язкості хлорфторвуглеводнів коливається в межах - 200 н - - 300; деякі хлорфторвуглеводневі мастила мають позитивне значення індексу в'язкості.

Хлорфторвуглеводні при атмосферному тиску цілком стійкі до температури приблизно 300—360°C. При вищих температурах починають розкладатися до низькомолекулярних без утворення вуглецевого залишку.

Густина хлорфторвуглеводнів дещо нижча, а показник заломлення вищий, ніж в фторвуглеводнях.

По стійкості до різних хімічних реагентів і по електричних властивостях хлорфторвуглеводні практично рівноцінні фторвуглеводням.

Протизношувальні властивості хлорфторвуглеводнів, кращі ніж фторвуглеводнів. Деякі хлорфторвуглеводні рекомендовані в якості противозносних до добавок до мінеральних і синтетичних масел.

1.2. Методи отримання. Хімічні властивості.

В даний час розроблений ряд способів синтезу фторвуглеводнів. Практичне застосування отримали в основному два способи: фторування вуглеводнів елементарним фтором у присутності каталізатора і металлофторидний спосіб.

Сировиною для отримання фторвуглеводневих мастил служать різні фракції перегонки нафти. Легкі фторвуглеводні мастила і рідини одержують фторуванням газової фракції (C_{12} — C_{14}); середні і важкі мастила — фторуванням масляних фракцій нафтових нафт (20 атомів вуглецю в молекулі). Навіть при жорстких умовах фторування, в готових маслах міститься до 0,3% водню, що відповідає приблизно трьом атомам водню на фторвуглеводні C_{20} . Повне видалення водню утруднене і вимагає застосування спеціальних методів [5].

Найбільший інтервал температур, при якому продукт знаходиться в рідкому стані, мають бі - і поліциклічні фторвуглеводні. З цього виходить, що для отримання фторвуглеводневих мастил робочих в можливо ширшому інтервалі температур, як сировину найкраще брати фракції нафтових нафт або продукти алкілування поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

За хімічними властивостями вони різко відрізняються від вуглеводнів. При температурі вище за $100^{\circ}C$ фторвуглеводні не взаємодіють з такими сильними окисниками, як концентрована азотна кислота, димляча сірчана кислота, нітруюча суміш, царська горілка, концентрований перекис водню, хромова кислота, перманганат калію. Вони не взаємодіють з натрієм до температури близько $350^{\circ}C$. Звичайні відновники (водень або сильні луги) на фтор- вуглеводні не діють навіть при сильному нагріванні.

Фторвуглеводні стійкі до кисню, не горять на повітрі. До $250^{\circ}C$ вони стійкі до дії фтору, трифтористого кобальту і трифтористого хлору і до $800^{\circ}C$ - хлору і бромю.

Фторвуглеводні малостійкі до дії аміаку та різних амінів. Термічно вони значно стабільніші, чим полісилікони. Фторвуглеводні з довгими ланцюгами, наприклад політетрафторетилен, не піддається крекінгу до температури 450—500 °С. Вони починають розкладатися на С і CF_4 тільки при температу-рах червоного накалу.

Ще вищою термічною стабільністю володіють фторвуглеводні з короткими ланцюгами. Так, чотирьоххлористий вуглець CF_4 починає слабо реагувати тільки при температурі вольтової дуги, а перфторетан $\text{CF}_3\text{—CF}_3$ — при температурі біля 840°С. Висока термічна стійкість і частково хімічна інертність фторвуглеводнів пояснюються підвищеною міцністю зв'язку вуглецю з фтором в порівнянні з його зв'язком з воднем.

Починаючи з перфторбутана, фторвуглеводні мають нижчі температури кипіння, чим вуглеводні аналогічної структури (рис. 1), хоча молекулярні маси їх значно більші. Це пояснюється малою величиною міжмолекулярних сил фторвуглеводнів.

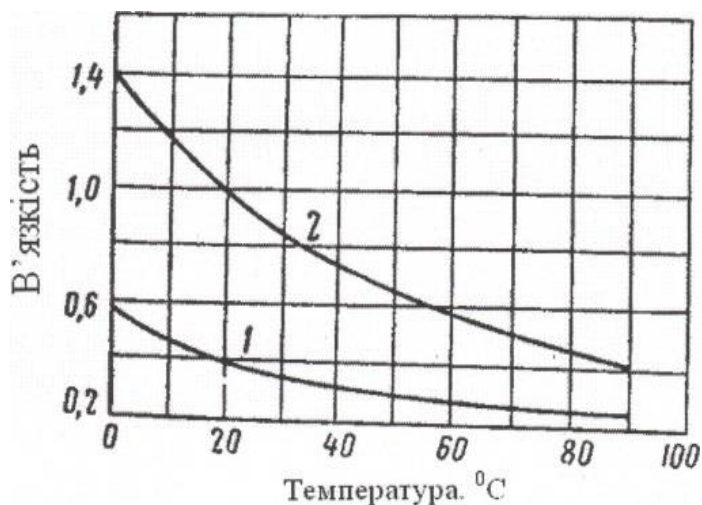


Рис.1.1. Залежність в'язкості перфторвуглеводнів та вуглеводнів від температури. 1 — н-гептан, 2—перфтор-н-гептан.

Динамічна в'язкість фторвуглеводнів значно вища, ніж їх вуглеводневих аналогів.

Фторвуглеводні кристалізуються у вигляді м'яких кристалів, що нагадують парафін. Температура плавлення їх вище, ніж вуглеводнів.

Фторвуглеводні практично не кородують маловуглецеві і неіржавіючі сталі, алюміній і його сплави, мідь, бронзу, нікель і роблять незначну дію на гумові деталі [6].

Істотним недоліком фторвуглеводнів, що обмежує можливість застосування їх як змащувальних масел, є погані в'язкісно-температурні властивості. Вони мають дуже круту в'язкісно-температурну криву. Індекс в'язкості їх по Діну і Девісу виражається в межах від $-300 \div -1000$.

Фторвуглеводні володіють високою стійкістю до кисневого удару. За електричними властивостями фторвуглеводневі масла рівноцінні високоякісним вуглеводневим трансформаторним маслам, але краще їх тим, що не утворюють осадів в процесі експлуатації.

Хлорфторвуглеводні.

Хлорфторвуглеводні отримують шляхом заміни у вуглеводнях всіх атомів водню частково хлором, а частково фтором. Прикладом подібних з'єднань може служити 1,3-дихлорперфторбутан ($F_2CCl \cdot CF_2 \cdot CFC_1 \cdot CF_3$).

Хлорфторвуглеводні одержують в основному наступними способами:

1) рідкофазним фторуванням різних хлорвуглеводнів летючим фторуючим агентом. При цьому разом з фторуванням проходять процеси конденсації молекул фторованих сполук. Вміст хлору і фтору в молекулі хлорфторвуглеводню може змінюватися залежно від умов проведення процесу;

2) полімеризацією хлортрифторетилену $CF_2 = CFC_1$ у присутності перекису бензолу як каталізатора. Кінцеві продукти полімеризації додатково обробляються фторуючим агентом, наприклад COF_3 з метою підвищення їх хімічної стабільності. Розгонкою полімерів виділяють фракції бажаної в'язкості.

Разом з полімеризацією фторвуглеводневі масла можуть бути отримані також деполімеризацією високомолекулярного поліхлортрифторетилену. Розкладання ведуть при високих температурах ($400\text{—}650^\circ\text{C}$) в атмосфері азоту. Вказаним методом можна одержати фторвуглеводневі мастила різної в'язкості: від

легких до важких високов'язких залежно від ступеня деполімеризації поліхлортрифторетилену.

По стійкості до різних хімічних реагентів і по електричних властивостях хлорфторвуглеводні практично рівноцінні фторвуглеводням.

Корозійна активність їх по відношенню до звичайних конструктивних металів дуже мала.

Хлорфторвуглеводні викликають підвищене набухання натурального каучуку, бутилкаучука, тіоколу, гум на кремнійорганічній основі, поліетилену. На поліхлорвініл, полівінілацетат хлорфторвуглеводні практично не діють. Ці матеріали можна використовувати для роботи у контакті з ними.

Хлорфторвуглеводні, як і фторвуглеводні володіють високою стійкістю до кисневого удару.

Хлорфторвуглеводні викликають роздраження шкірних покривів людини. Шкідливої дії на дихальні шляхи вони практично не наносять.

Застосування фтор- і хлорфторвуглеводнів.

Висока термічна і хімічна стабільність фторвуглеводневих і хлорфтор- вуглеводневих мастил визначили область їх застосування. Вони використо- вуються для змащування різних машин і механізмів, а також як розчинники, гідравлічні та запірні рідини, що працюють при високих температурах і у контакті з хімічно агресивними речовинами. Зважаючи на високу стійкість фторвуглеводнів і хлорфторвуглеводнів вони по суті є “вічними”, “нестаріючими” змащувальними мастилами і рідинами.

Фторвуглеводневі і хлорфторвуглеводневі масла використовуються як основа для приготування термічно і хімічно стабільних консистентних мастил.

Виняткові властивості фторвуглеводневих мастил відкривають широкі перспективи створення нових типів машин, розрахованих на роботу при дуже високих температурах і в агресивних середовищах.

Фторвуглеводневі і хлорфторвуглеводневі мастила можна використовувати як незаймісті рідини для гідросистем літаків і

прокатних станків. Вони використовуються в якості противідкатних рідин великокаліберних знарядь; для змазки кранів, вентилів, підшипників вентиляторів; для просочення сальникових прокладок насосів, що служать для перекачування різних агресивних речовин.

Фторвуглеводні і хлорфторвуглеводні використовуються у виробництві атомної енергії, в ракетній техніці, для змащування кисневих компресорів і т.д. Фторуючі сполуки знаходять застосування також як високотемпературні теплоносії, нешкідливі холодоносії, ефективні діелектрики. Вони застосовуються для наповнення манометрів при вимірі тиску агресивних газів або парияк ізолюючі запірні рідини [7].

В зв'язку з поганими в'язкісно-температурними властивостями фторвуглеводневі і хлорфторвуглеводневі мастила і рідини застосовуються для роботи у вузькому діапазоні температур.

Хлорфторвуглеводневі мастила володіють кращими в'язкісно-температурними та протизношувальними властивостями, чим фторвуглеводневі; практично не поступаються їм по хімічній стійкості і мають меншу вартість. У зв'язку з цим, в тих випадках, коли за умовами роботи не потрібно підвищених вимог відносно термоокислювальної стабільності мастила, доцільно застосувати хлорфторвуглеводневі мастила.

Фторвуглеводневі і хлорфторвуглеводневі мастила дорогі, тому їх застосовують тільки в тих випадках, коли за умовами експлуатації ніякі інші масланепридатні.

2. ФТОРОВАНІ СКЛАДНІ ЕФІРИ.

Основна вимога промисловості і військової техніки до змащувальних матеріалів і гідравлічних рідин полягає в стійкості їх до високих температур. Перфторвуглеводи володіють низькою займистістю і високою стійкістю до окислення. Проте високі температури замерзання, низькі температури кипіння, а також великі температурні коефіцієнти в'язкості серйозно перешкоджають їх широкому використанню як змащувальних речовин [8].

Першими вивченими фторефірами, крім ефірів перфтороцтової кислоти, були складні ефіри перфторальдегідспиртів і вінілові ефіри перфторкислот, описані в 1953р. Гендріксом. Проте ці ефіри не розглядалися як змащувальні матеріали. У 1953 і 1954рр. в деяких дослідницьких центрах США був при-готований ряд фторуючих ефірів взаємодією перфторованих і нефторованих моно- і дикарбонових кислот з тими, що фторують і нефторують моно- і дво-атомними спиртами. Дещо пізніше інша група дослідників вивчила частково фторуючі ефіри, похідні або фторуючих кислот, або спиртів з кінцевими CF_2H - і CF_3 -групами. На основі фторспиртів з кінцевими CF_2H -групами бу-ли одержані частково фторовані ефіри.

$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ нанофторпентанова кислота	ϕ - валеріанова кислота
$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ 5Н-октафторпентанова кислота	ψ - валеріанова кислота
$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 1Н, 1Н-нонафтор-1-пентанол	ϕ' - аміловий спирт
$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 1Н, 1Н, 5Н-октафтор-1-пентанол	ψ' - аміловий спирт
$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 1Н, 1Н-нонафторпентиловий ефір нонафторпентанової кислоти	ϕ' аміловий ефір ϕ -валеріанової кис
$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 1Н, 1Н, 5Н-октафторпентиловий ефір 5Н-октафторпентанової кислоти.	ψ' - аміловий ефір ψ -валеріанової кис

З огляду на те, що номенклатура Американського хімічного товариства фторуючих кислот, спиртів і ефірів громіздка і обтяжлива була запропонована скорочена номенклатура. Так, коли групою, розташованою на кінці молекули, протилежній кислотній групі є CF_3 , кислота позначається грецькою літерою ϕ ; якщо це CF_2H група вживається літера ψ . Аналогічні спирти позначають буквами ϕ' і ψ' відповідно.

2.1. Будова і фізичні властивості.

У багатьох випадках летючість може бути чинником, що визначає вибір змащувального матеріалу, оскільки вона

безпосередньо впливає на його витрату. Ефіри мають температури кипіння того ж порядку, що і спирти, з яких вони виходять.

Нижчі температури кипіння фторуючих кислот і спиртів указують на те, що між CF_3 -групами існує слабкіша ван-дер-вальсова взаємодія, чим між CH_2 -групами. Вища температура кипіння фторуючих кислот і спиртів з кінцевими CF_2H -групами в порівнянні з температурою кипіння кислот і спиртів, що мають на кінці CF_3 -групи, пояснюється ймовірно більшою асоціацією перших.

Густина фторуючих ефірів більше, ніж їх нефторуючих аналогів. Густина збільшується із збільшенням вмісту фтору, але яка-небудь більш менш близька до прямої залежність дійсна тільки для даного гомологічного ряду.

Густина ряду ди(фторалкіл)-3-метилглутаратів, зображені на графіку (рис. 2) залежно від числа вуглецевих атомів в ланцюзі спирту, а не від відсотка вмісту фтору, розташовуються на одній плавній кривій як для ϕ' , так і для ψ' -ефірів. Це служить додатковим підтвердженням існування менших сил взаємодії між молекулами, що містять кінцеві CF_3 -групи, чим між молекулами з CF_2H -групами, тому що молекулярна маса ϕ' алкілглутаратів і вміст в них фтору більший, ніж для відповідних ψ' -ефірів. Густина діефірів нефторуючих двоосновних кислот і фторспиртів менша, ніж відповідних ізомерів нефторуючих гліколів і фторуючих кислот.

Внаслідок великої жорсткості CF_2 -ланцюга перфторвуглеводні мають набагато вищий температурний коефіцієнт, в'язкості, чим аналогічні незаміщені вуглеводні. Для фторефірів ця закономірність сильно залежить від числа, довжини і положення CF_2 -ланцюгів в молекулі.

Для класифікації рідин по їх температурних коефіцієнтах в'язкості в даному розділі використовуються кут нахилу в'язкісної кривої.



Рис.2.1. Густина і показник заломлення дифторалкілових ефірів 3-метилглутарової кислоти.

ф' - ефіри: Δ - показник заломлення; \blacktriangle - густина;

п' - ефіри: \circ - показник заломлення; \bullet - густина;

Деякі закономірності впливу, що чиниться фторуванням на в'язкіснівластивості ефірів:

а) Для даної фторуючої групи при збільшенні довжини ланцюга ефір шляхом нарощування CH_2 -груп спостерігаються поступове збільшення в'язкості та індексу в'язкості і зменшення кута нахилу.

б) Для даної вуглеводневої групи при збільшенні довжини ланцюг шляхом нарощування CF_2 -груп в'язкість збільшується набагато швидше, ніж при зростанні ланцюга в результаті збільшення CH_2 -груп.

в) В'язкість ефірів двоосновних кислот і фторспиртів дещо вища, ніж в'язкість ізомерних ефірів гліколів і фторкислот.

г) Ефіри, отримані з фторспиртів або кислот з кінцевими CF_2H -групами мають вищі в'язкості, ніж аналогічні ефіри з кінцевими CF_3 -групами, і володіють меншим кутом нахилу і великим індексом в'язкості.

д) Тільки ефіри з нормальним ланцюгом, отримані з нормальних дикислот, мають індекс в'язкості, порівнянний з індексом в'язкості аліфатичних діефірів, використовуваних в даний час, як змащувальні

матеріали. Коли збільшується відношення числа розгалужень в ланцюзі до її довжини, наприклад при введенні циклічних груп або бічних ланцюгів, в'язкість зростає, а індекс в'язкості зменшується.

Фторофіри подібно аліфатичним діефірам легко переохолоджуються і тому їх важко кристалізувати. Ефіри двоосновних кислот і фторуючих спиртів мають температури застигання вище, ніж ізомерні ефіри гліколів і фторспиртів [9].

Поверхневий натяг змащувального матеріалу представляє інтерес як з практичної так і з теоретичної сторони. Поверхневий натяг перфторвуглеводнів набагато нижчий ніж його вуглеводневих аналогів. Поверхневий натяг складних фторофірів також набагато нижчий, ніж нефторуючих складних ефірів: 18—28 дин/см для перших і 30 - 35 дин/см для других. Ефіри фторспиртів з кінцевими групами CF_2H мають набагато вищий поверхневий натяг чим аналогічні ефіри з кінцевими CF_3 -групами. Цей факт є ще одним додатковим доказом того, що між молекулами з кінцевими CF_2H -групами існують великі сили взаємодії, більші ніж між молекулами з кінцевими CF_3 -групами, і молекулярна структура, як і вміст фтору, істотно впливає на поверхневий натяг фторуючих сполук.

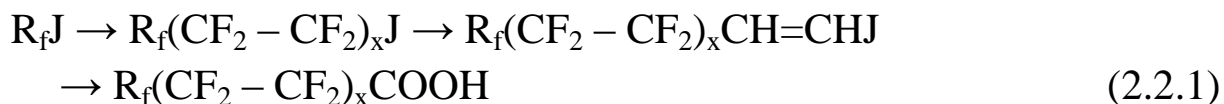
Ефіри дикарбонових кислот ϕ' і ψ' - спиртів змішуються з низькомолекулярними спиртами, простими ефірами, кетоном і ароматичними розчинниками. Вони не розчинні або слабо розчинні у воді, етилгліколі і аліфатичних вуглеводнях. Вони розчиняються в хлороформі, чотирьох хлористому вуглеці, тетрахлоретилені і в більшій частині фторвмісних розчинників. Вони добре розчинні в аліфатичних діефірних змащувальних рідинах, включаючи адіпіновий, азелаїновий і себациновий ефіри як 2-етилгексанола-1, так і спиртів C_7 — C_{10} одержаних оксосинтезом. Вони розчинні також в триарилфосфатах і алкілових поліефірних змащувальних рідинах, але не розчиняються в поліфенілових ефірах, нафтових маслах, ефірах кременевої кислоти і силіконах.

Фторалкілкамфорати відрізняються незвичайно низькою токсичністю. Подібно до нефторуючих вуглеводнів

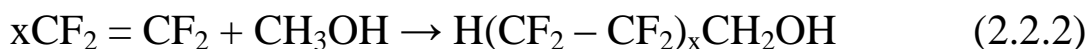
фторалкілкамфорати утворюють токсичні продукти розкладання при температурах вищих початку деструкції.

2.2. Методи отримання.

Для отримання фторофторів використовують два різних типи фторкислот і фторспиртів. Перший тип включає перфтормоно- і перфтордикарбонові кислоти загальної формули $F(CF_2)_nCOOH$ і $HOOC(CF_2)_nCOOH$. Обидва типи кислот готують методом електрофторування по Симонсу з відповідних хлоридів або фторидів аліфатичних кислот. Крім того, Хазельдин синтезував перфтормонокарбонові кислоти реакцією теломеризації з подальшим окисненням проміжних теломерів:



Другий тип фторуєчих кислот і спиртів має кінцеву CF_2H групу. Спирти готуються реакцією теломеризації тетрафторетилену з метиловим, етиловим або ізопропіловим спиртами. З метиловим спиртом реакція протікає по схемі:



де x — від 1 до 5 і вище.

Відповідні кислоти отримуються окисненням фторспиртів.

Повідомлялося, що ψ' -спирти важко етерифікувати. Тому ефіри таких спиртів, були отримані реакцією хлорангідридів перфторованих монокарбонових кислот із спиртами. Пряма етерифікація ϕ -кислот нафторированими спиртами протікає з високими швидкостями.

У подальших дослідженнях було встановлено, що пряма етерифікація ϕ' і ψ' спиртів нефторованими карбоновими кислотами (у присутності *n*-толуолсульфокислоти як каталізатор) практично можлива за умови ефективного видалення води з системи різними розчинниками. Ранні спроби прямої етерифікації закінчувалися невдачею через те, що воду недостатньо добре видаляли з реакційної системи.

Подальші роботи показали, що ефективними каталізаторами етерифікації є деякі сильні кислоти. У порядку ефективності, що

збільшується, їх можна розташувати в наступний ряд: л-толуолсульфо кислота, егансульфо кислота, метансульфо кислота і сірчана кислота. Всі перераховані вище кислоти самі взаємодіють із спиртами, утворюючи побічні продукти, наприклад ефіри сірчаної кислоти ϕ' і ψ' - спиртів, які можуть бути видалені промиванням розбавленим лугом.

Тривалість етирificaцій деяких ϕ' і ψ' -спиртів моно- і дикарбонними кислотами з сірчаною кислотою як каталізатор залежать від температур кипіння використовуваних розчинників і стеричних факторів.

2.3. Хімічні та експлуатаційні властивості.

Гідролітична стабільність змащувального матеріалу представляє інтерес у зв'язку з тим, що з мастила і гідравлічної системи неможливо повністю видалити сліди води [10].

Було показано, що ефіри ϕ -кислот, так само як ефіри ψ -кислот, настільки чутливі до гідролізу, що кислотне число не може бути визначено у водно-спиртовому розчині титруванням 0,1N. лугом, тому що кінець титрування настає дуже скоро. Ефіри ϕ -кислот стають високорозійними середовищами після гідролізу, оскільки кислоти, що утворюються, є сильними електролітами. Різні ψ -кислоти мають кислотність одного і того ж порядку внаслідок того, що основний індуктивний ефект обумовлюється γ -фторованою групою. Ефіри ϕ і ψ -кислот гідролізуються дуже легко, а ефіри оцтової кислоти і ϕ' -спиртів в кислому середовищі гідролізуються повільніше, ніж відповідні нефторуючі ацетати.

Іншим небажаним продуктом гідролізу даних складних ефірів є фторис-товоднева кислота. Концентрація іонів фтору у водному шарі після гідролізу була визначена по методу Темпла і Вольфа. Були виявлені дуже незначні кількості іонів фтору, максимум 0,006 міліграм на 1 г ефіру, які еквівалентні кількості, що утворюється при гідролізі 0,002% спочатку присутнього фтору.

Ефіри первинних спиртів більш термостабільні, ніж ефіри вторинних спиртів. Перші піддаються деструкції при температурах 260—280°C. Деструкція протікає з проміжним утворенням циклічних

сполук, які мають водень у β -вуглецевого атома спирту. За відсутності β -водневих атомів термічна стабільність підвищується максимум на 38°C .

Здатність рідини самозагорятися, коли вона попадає на гарячу поверхню, визначається її температурою самозаймистості. Для вимірювання даного параметру деяких фторофірів використовувалися прилади Сортмана, Бітті та Герона.

В ряді ефірів двоосновних кислот, як було показано на прикладі ефірів ϕ' і ψ' -спиртів і 3-метилглутарової кислоти, температура самозагорання зменшується з ростом довжини ланцюга в результаті нарощування CF_2 -груп. В ряді ефірів нормальних двоосновних кислот і спиртів температура відносно стала для сполук що мають однакову довжину ланцюга. Для ефірів етиленгліколя ϕ' і ψ' -кислот температура самозагорання також зменшується, коли ланцюг зростає в результаті додавання CF_2 -груп. Температура самозагорання ефірів ψ' -спиртів приблизно на 10°C більша ніж ϕ' -спиртів з таким самим вмістом фтору. Температури самозагорання ефірів ароматичних карбонових кислот та фтор спиртів вищі 538°C .

Інший небезпечний тип загорання характеризується запалом масляного туману в відкритому полум'ї. Деякі масляні тумани або аерозолі є сильно вибуховими. Вибуховість масляних аерозолів - це функція як концентрації масла, так і розмірів частинок. Дослідження шляхом вприскування масляних парів в полум'я отримують дані, які характеризують їх пожаро- і вибухонебезпечність [11]. Однак для фторофірів «потреба в кисні» недостатньо добре узгоджується з процентним вмістом фтору. Дані по займистості показують, що частково фторуєчі ефіри, що містять від 47 до 63% маси фтору, менш займисті, ніж їх нефторовані аналоги. Опір займанню різних фторофірів залежить як від їх молекулярної структури, так від вмісту в них фтору.

Різні фторофіри характеризуються різною окислювальною стабільністю. Ефіри фторспиртів і ди- і полікарбонових кислот, що містять циклічні структури із зв'язаними подвійними зв'язками, стабільніші до окислення, чим ефіри фторспиртів і аліфатичних

кислот з прямим ланцюгами. Окислювальна стабільність змащувальних рідин, як правило, підвищується з введенням невеликої кількості добавок, що володіють антиокислювальними властивостями. Фенотіазін є одним з найбільш ефективних антиокислювачів для складних алкілдіефірів. Хоча ця добавка підвищує окислювальну стабільність малостабільних ефірів аліфатичних двоосновних кислот і фторспиртів, вона зовсім неефективна або навіть погіршує властивості ефірів, стабільних до окислення при температурах 177°C і вище, оскільки при високих температурах вона сприяє утворенню осаду. Негативний вплив на окислювальну стабільність фторспиртів чинить і ряд інших антиокислювачів, таких як фенольні сполуки, аміни, сполуки, що містять сірку і селен. Ефіри ароматичних кислот і фторспиртів, навіть без антиокислювачів, надзвичайно стабільні до окислення.

Ефіри, одержані з фторкислот і спиртів або фторспиртів алканового ряду, із-за їх поганої гідролітичної стабільності не можуть застосовуватися як змащувальні матеріали. Ефіри, одержані з карбонових кислот і фторспиртів, набагато стійкіші до гідролізу. Останній тип ефірів характеризується меншою схильністю до займання і більшою окислювальною стабільністю в порівнянні з складними алкіловими ефірами. Деякі ефіри ароматичних кислот і фторспиртів стабільні до окислення при температурах 260 - 315°C. Піролітичне розкладання цих ефірів починається приблизно біля 315°C.

Ефіри карбонових кислот і фторспиртів в'язкіші, мають великі температурні коефіцієнти в'язкості і киплять нижче, ніж їх нефторуючі аналоги [12]. Отже, по взаємовідношенню летючості і кінематичної в'язкості вони гірше, ніж складні алкілові ефіри. Оскільки щільність складних фторефірів більше одиниці і збільшуються із збільшенням вмісту фтору, їх динамічні в'язкості більші від кінематичних. Ефіри ψ' -спиртів, тобто з кінцевими CF_2H -групами, киплять при вищих температурах, більш в'язкі і мають менші температурні коефіцієнти в'язкості, чим аналогічні ефіри sr' -спиртів, тобто з кінцевими CF_3 -групами.

Хоча по змащувальній характеристиці і окислювальній стабільності складні фторефіри перевищують алкілові ефіри, їх високі температури застигання і великі температурні коефіцієнти в'язкості обмежують їх застосування при низьких температурах. Проте ці недоліки можуть бути усунені при низьких температурах добавлянням модифікуючих добавок або шляхом використання нагріву.

Фторефіри представляють інтерес як змащувальні матеріали для авіаційних газових турбін великої потужності, що працюють при об'ємних температурах масла 200°C і вище, причому температура масла в підшипниках може бути на 40 - 65°C вище.

Мотори і генератори, забезпечені силіконовою ізоляцією, можуть працювати тривалий час з великою продуктивністю у присутності мастил, стабільних при високих температурах. Оскільки велика частина з них найчастіше застосовується на заводах і будівництвах, де не зустрічаються низькі температури, використання фторефірів як змащувальних матеріалів представляє безперечний інтерес [13].

Для того, щоб одержати максимально високу експлуатаційну температуру і гарантувати довгий термін служби фторефірних масел, система, в якій вони використовуються, повинна бути абсолютно чистою. Нафтові масла і велика частина синтетичних масел окислюються при нижчих температурах, ніж фторефіри продукти окислення і деструкції, що утворюються, надають несприятливий ефект на окислювальну стабільність фторефірів. Крім того, суміш нерозчинного осаду з фторефірами утворює в'язкі емульсії, які сильно перешкоджають розтіканню масла. Перш ніж застосовувати складні фторефіри як мастила в системі змащування, необхідно переконатися в тому, що в них використовуються ущільнення і еластомери, що відповідають умовам надійної роботи. При 150°C і вище задовільні результати дає застосування силіконових гум при низьких температурах використовується неопрен.

На основі частково фторуючих ефірів із застосуванням різних загусників (як мильних, так і немильних) були приготовані мастила. Такі мастила у зв'язку з низькою летючістю фторефірів успішно

застосовуються при високих температурах і мають великий термін служби [14].

Деякі з фторофірів, володіючи високими діелектричними постійними можуть використовуватися як ізоляційні матеріали. В цьому випадку переважні похідні ψ' - спиртів, тобто ефіри з кінцевими CF_2 -групами.

Фторофіри є відносно новим класом сполук. Тому для використання їх як змащувальні матеріали необхідні додаткові дослідження і повніша оцінка їх переваг і недоліків.

3. ФТОРОВАНІ ПРОСТІ ЕФІРИ

У останні два десятиліття в промислово розвинених країнах в якості ос- нови мастильних матеріалів для вузлів тертя і механізмів, що працюють в особливо жорстких умовах (при високих і низьких температурах, радіоактивному випромінюванні, контакті з агресивними середовищами), широко застосовують перфторполіефіри (ПФПЕ) [15].

Вперше використовувати ПФПЕ як змащувальні матеріали запропонував Гампрехт в 1965 р. на конференції Американського товариства інженерів- мастильників (ASLE). В даний час мастильні матеріали на основі ПФПЕ широко використовуються у вузлах тертя авіаційного обладнання, атомних реакторів, насосів для перекачування вуглеводневої сировини та рідкого кисню, а останнім часом - в звуко- і відеозаписуючій апаратурі.

3.1. Фізичні та хімічні властивості.

Характерною особливістю хімічної будови ПФПЕ є закономірне чергування перфторованих і ефірних ланок в основному полімерному ланцюзі. Від співвідношення цих фрагментів залежить температура застигання температура розкладання та індекс в'язкості [16]. Збільшення відносної кількості ефірних ланок покращує низькотемпературні властивості рідини і підвищує індекс в'язкості. Це пояснюється тим, що ефірні зв'язки додають молекулі велику гнучкість. Нерозгалужені продукти володіють кращими в'язкісно-температурними властивостями, чим розгалужені тієї ж молекулярної маси. Особливості хімічної будови ПФПЕ, висока гнучкість зв'язків і

гнучкість полімерних ланцюгів обумовлюють наявність цілого ряду унікальних експлуатаційних властивостей.

Температура розкладання ПФПЕ залежить від хімічної будови і звичайно перевищує 360 °С. При розкладанні розриваються в першу чергу найбільш слабкі зв'язки С—С і С—О. З утворенням газоподібних продуктів:



Термоокисне розкладання ПФПЕ починається з окислення кінцевих атомів водню (якщо вони є), потім в результаті розриву С—С зв'язків утворюється плівка відповідного фториду металу. На завершальній стадії фториди (кислоти Люїса), що утворилися, викликають подальше розкладання ПФПЕ, включаючи розрив С—О зв'язків. Даний механізм підтверджується тим, що додавання в ПФПЕ 1% фториду титану збільшує швидкість розкладання ПФПЕ в 3-4 рази. Таким чином, механізм термоокисного розкладання ПФПЕ є вільнорадикальним і автокаталітичним [17].

ПФПЕ володіють високою механічною стабільністю, добрими змащувальними та протизносними, а також чудовими протизадирними властивостями.

Змащувальні властивості ПФПЕ погіршуються при підвищенні температури навантаження. Проте поверхня плями зносу при випробуваннях ПФПЕ на чотирьохкульковій машині тертя має меншу шоруховатість ніж при використанні інших рідин. Наголошується рівномірне протравлення або хімічна корозія, що пов'язано з добрим граничним змащуванням в результаті часткового розкладання ПФПЕ в зоні тертя. Дана властивість зростає в міру збільшення їх в'язкості.

Масильна плівка з композицій на основі ПФПЕ дозволяє розглядати граничний шар як квазітверде і квазіпружне тіло і дослідити трибохімічні характеристики цих мастил при терті суміжних пар твердих тіл. Серед пластичних мастил на основі ПФПЕ можна виділити найбільші групи:

- високотемпературні;
- стійкі до агресивних середовищ;

ПФПЕ - найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розкладу яких перевищує 723 К, вони не утворюють твердих залишків у результаті термоокисних і термічних процесів. Рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників і сумісні з ними. Особливості хімічної будови ПФПЕ, висока міцність зв'язків і гнучкість полімерних ланцюгів обумовлюють наявності цілого ряду унікальних експлуатаційних властивостей [18].

ПФПЕ негорючі, не мають температури спалаху, запалення, самозапалювання, мають низьку леткість навіть при високих температурах (тиск насичених парів становить до 10^7 Па при 293 К та 40 Па при 473 К, що дозволяє використовувати їх для роботи у вакуумі при високих температурах.

3.2. Методи отримання.

ПФПЕ не взаємодіють при кімнатній температурі зі спиртами, вуглеводневим реактивним паливом, азотистими основами (аніліном, гідразинами, амінами), окислювачами (пероксидом водню, концентрованою азотною кислотою, сірчанним ангідридом, рідким киснем, галогенами).

ПФПЕ розкладаються під дією кислот Люїса при підвищених температурах, сильних нуклеофільних реагентів (рідкого аміаку) і активних металів (Na, Al, Mg). Так, при взаємодії з $AlCl_3$ при $100^\circ C$ протікає реакція розкладання ПФПЕ з утворенням 1,1,1-трихлортрифторацетона [19].

З метою підвищення хімічної стійкості ПФПЕ до дії кислот Люїса запатентований спосіб, що полягає в обробці ПФПЕ фторидом урану при $100^\circ C$ з наступним відокремленням нерозкладеного ефіру, тобто в передбаченому розкладанні нестабільних фрагментів молекул.

Високі протизадирні властивості ПФПЕ пояснюються утворенням при їх розкладанні в зоні тертя карбонілфториду. Останній гідролізується вологою повітря до фтористоводневої кислоти. На поверхні металу утворюється відповідний фторид, що перешкоджає заїданню в умовах граничного тертя.

Металеві конструкційні матеріали (титан, залізо, магній, мідь, алюміній, срібло) при підвищених температурах каталізують розкладання ПФПЕ, температура початкового розкладання знижується до 260 °С. Нікелеві і кобальтові сплави придатні для роботи у контакті з ПФПЕ до 370 °С [20].

Володіючи цілим рядом унікальних експлуатаційних властивостей, змащувальні матеріали на основі ПФПЕ мають два істотні недоліки, стримуючі їх застосування. Вони недостатньо стабільні при температурах вище 250°С у контакті з металами і мають низькі захисні властивості при помірних температурах в умовах підвищеної вологості. Покращення експлуатаційних властивостей змащувальних матеріалів на основі ПФПЕ провідні зарубіжні фірми проводять в основному в двох напрямках: вводять легуючі добавки і синтезують продукти нових класів, що містять функціональні групи.

Пластичні мастила на основі ПФПЕ, загущених порошками політетрафторетилену, амеліна і теломера ПТФЕ тощо використовують для нарізних з'єднань, підшипників високонавантажених вузлів тертя. Мастила можуть працювати при температурах до 473-623 К.

3.3. Застосування.

Використання фторорганічних рідин в гідравлічних і змащувальних сис- темах устаткування сучасної техніки пов'язане перш за все з розширенням необхідного діапазону експлуатаційних властивостей. Так, в сучасних літальних апаратах тиск в системах гідравліки і змащування досягає 30 Па, діапазон робочих температур складає від - 70 до 250°С, що пояснюється тертям при роботі гідроприладів і нагрівом всього літального апарату. При експлуатації рідини дроселюють з великим перепадом тиску через дуже малі зазори, а також піддаються дії високого контактного тиску на поверхні пар, що труться. Рідини в гідравлічних і змащувальних системах стикаються з різноманітними матеріалами.

У випадках, коли гідросистема суміщена з системою охолодження електроапаратів, рідина повинна бути діелектриком

або володіти достатньою електричною міцністю в електричних полях високої напруги і високої частоти.

Однією з головних умов експлуатації є пожежобезпека. Витік гідравлічної рідини під високим тиском при можливих розривах трубопроводів може не тільки сам по собі викликати пожежу, але і приводити до спалаху палива та інших матеріалів.

Фторорганічні рідини володіють цілковитою негорючістю, винятковою хімічною інертністю і термічною стабільністю, фторвмісні ефіри і фторхлор- вуглеводні мають добрі змащуючі властивості протизносу. Проте фторорганічні сполуки дорогі і можуть використовуватися тільки в тих випадках, коли інші рідини непридатні. Фторорганічні рідини застосовують при зіткненні гідравлічних механізмів з такими реакційно здатними сполуками, як димляча азотна кислота і перекис водню, а також для змащування кисневих компресорів і насосів, у вакуумних насосах для галоїдів. Рідини служать діелектриками для невеликих трансформаторів, блоків електронного обладнання та інших електричних апаратів, коли потрібне поєднання повної негорючості з добрими діелектричними властивостями або у випадках особливо високих температур.

4. ПЕРФТОРПОЛІЕФІРИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сучасні умови експлуатації висувають високі вимоги до конструкційних матеріалів: висока міцність, негорючість, теплостійкість, стійкість до корозії, тощо. Хімічна природа фторвуглеводнів відкриває широкі можливості для одержання таких властивостей. Фторорганічні сполуки володіють низкою властивостей, які роблять ці речовини незамінними конструкційними матеріалами. До їх переваг відносяться: негорючість, пластичність маси і покриття, стійкість до високої температури і агресивних середовищ, вогнестійкість. Вищі фторвуглеводні сполуки з успіхом застосовуються в авіації і ракетній техніці як чепцеві і прокладочні матеріали [21, 22].

У даній роботі дано оцінку властивостям перфторполіефірів і рідких мастил на їх основі в порівнянні з органосилоксанами та

іншими термотривкими мастилами. Перфторполієфіри - найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розкладу яких перевищує 450°C, вони не утворюють твердих залишків у результаті термоокисних і термічних процесів. Ці рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників. У статті [23] приведені результати стендових випробувань мастил на вальцях при при тому навантаженні 1600 МПа при ударних режимах. Доведено, що перфторполієфіри і мастила на їх основі стабільні в зоні тертя при високих температурах.

Рідкі мастила на основі перфторполієфірів (ПФПЕ) різної хімічної природи, що переважають інші мастильні матеріали за протизносними властивостями, використовуються як дисперсійні середовища для створення пластичних композицій. Мастила можуть працювати при температурах до 200-300° С. Критичне навантаження заїдання таких мастил набагато вище по відношенню до їх дисперсійного середовища [24].

Працездатність пластичного мастила в контакті з агресивними середовищами досягали введенням в його склад речовин (дисперсійного середовища і загусника), які хімічно інертні до кислот та лугів, і створенням такого колоїдного мастила, яке не руйнується під дією цих реагентів. У роботі [31] показано, що фторорганічні сполуки і мастильні матеріали на їх основі мають високу хімічну інертність до дії концентрованих лугів і хромової, хлорної, хлорсульфонової, азотної та інших кислот. В якості загущуючого компоненту використовують силікагель, алкілгалогенпохідні силану, спирти-теломери, вищі спирти жирного ряду. В результаті були створені два мастила: ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 [31]. Мастила ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 знайшли застосування як антифрикційні і ущільнювальні матеріали для вальниць електромоторів, pomp, які перекачують кислоти, кранів, вентилів і нарізних сполучень при роботі в агресивних середовищах в інтервалі $\pm 50^{\circ}\text{C}$ [32].

Пластичні мастила на основі перфторалкілполієфірів, одержаних фотоокисненням перфторолефінів при -30°C і загущених

високодисперсним порошком політетрафторетилену, знайшли широке застосування в якості мастил ракетних двигунів космічних апаратів. Цьому сприяла їх стійкість до дії більшості застосовуваних в ракетній техніці палив і окисників. Недоліком цих мастил є низькі антикорозійні властивості. З випробуваних рядів сполук, які дозволяють покращити антикорозійні властивості мастил, найкращі результати показали комплексні матеріали - диметилпентадецилбензили в суміші з NaNO_2 - При внесенні 1-3% комплексів в перфторполіалкілефірні мастила одержали продукти, які задовільняли специфікаціям МЛ-g-23827, МЛ-g- 25013, МЛ-g-21164, МЛ-g-81322 [25].

Відомі пластичні мастила [28] на основі перфторполіефірів (мол.маса 3000-13.000, випаровуваність при 204°C $\Delta m < 50\%$), які одержані із оксидів гексафторпропілену. Таке дисперсійне середовище загущують від 5 до 50% порошком ПТФЕ з молекулярною масою 35.000-50.000. Мастила працездатні при температурах $1; > 204^\circ\text{C}$, інертні до етилового спирту та інших агресивних середовищ. Застосовують 30-40 % мастила у вигляді дисперсії в дибро- мо-, тетрафтор-, трихлор та трифторетані. Мастило мало пенетрацію до перемішування 276, після перемішування (60 ходів мішалки) 292, механічна стабільність за методом 8Be1 Коїї після 6 год. механічного впливу становило 325.

У статті [26] описані наукові розробки фторованих мастил для космосу, авіації та індустрії, і дана оцінка властивостей базових олив - перфторполіалкілефірів. Технологія приготування таких пластичних мастил значно впливає на їх властивості. Вміст і природа загущувана, в'язкість та молекулярна маса базової оливи визначають загущуючий ефект пластичного мастила. Мастила на основі ПФПЕ, загущених порошком політетрафторетилену (ПТФЕ) з молекулярною масою 140.000 - 500.000, мають високу механічну стійкість, стабільність при зберіганні, хімічну стійкість до цілого ряду агресивних середовищ, у тому числі ракетного палива і окисника. Випаровуваність їх залежить від температури і визначається леткістю базової оливи. Антикорозійні властивості їх є

достатньо високими і без присадок, але цей показник можна покращити введенням аморфного вуглецю, NaNO_2 та NaNO_3 .

Властивості олив та пластичних мастил на основі простих перфторованих алкільних полієфірів (ПАПЕ) дозволяють застосовувати їх для ракетних двигунів. Так, ПАПЕ марок РД-837 і РД-852 мають температуру кипіння 168° і 115°C , при 0,1 мм. рт. ст., кінематичну в'язкість 308 і 66 сСт при $38\ 0\ \text{C}$ та температуру застигання -30 і -40°C , густину d_4^{25} (густина при 25°C по відношенню до густини води при 4°C і нормальному тиску) 1,9 і 1,8г/см відповідно. Пластичні мастила одержують загущенням ПАПЕ порошком ПТФЕ з розміром частинок $d < 30\ \mu\text{м}$, який має молекулярну масу 10.000-50.000. Технологія загущення, що передбачає використання ПТФЕ, дозволяє випускати пластичні мастила у вигляді 7,5% суспензії в 3-хлор- і 3-фторетані. Пластичне мастило РД-838 містить 85 %, РД-837-15 %, РД-853-88 %, РД-852-12 % ПТФЕ. Пластичні мастила РД-838 і РД-853 мають температуру краплепадіння 138 і 119°C , penetрацію до перемішування 283 і 305 і після перемішування (500 ходів мішалки) 290 і 312 відповідно, а виділення оливи (при дослідженні за методом федерального стандарту США 321,2) складає 5,4 і 2,4% відповідно. При випробуванні на чотирикульовій машині тертя (1200 об./хв., 75°C) мастильні матеріали на основі ПАПЕ показали високі протизносні властивості. Мастильні матеріали на основі ПАПЕ мають низьку випаровуваність при 204°C , не впливають на звичайні еластомери і стійкі при ударі в присутності окисників [27].

В якості синтетичних мастил з покращеною адсорбцією, антикорозійними властивостями і стійкістю до різних навантажень застосовують сполуки формули R_nZ , де $n = 1-3$, Z - залишок триазину, заміщення по NH_2 -групам, R - групи з молек. масою 200-15000 формул $X(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$, і $X(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})$ $(\text{CF}_2\text{O})_m$, $i=3-150$, $m=1-50$, X -H, F, CF_3 , C_2F_5 , CF_3O , $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}$ і, Y - F, CF_3 і C_2F_5 , Z - радикал 2,4,6-триаміно-1,3,5-2,4-діаміно-6-феніл-1,3,5-2,4-діаміно 6-[2'-метилімідазил-(I)] етилсимв-, 2,4-діаміно-6-[2'-унденцилімідазил-(I)]-етил-симв-триазину [38].

Фторовані та перфторовані вуглеводні, які служать основною для створення холодагентів чи робочих рідин теплових насосів з низькою озоноруйнуючою і кородуючою активністю.

Композиції (КМ), які застосовуються в якості холодагентів, містять на- сичені фреони із груп 1, 1,1,2- , 1,1,2,2-тетрафторетана і пентафторетана, а та- кож гомополімера чи поліакрилів, де $n=3-20$, чи фторалкіл $C_{1-18(1-4)}$. Як кополімер використовуються перфторалкілакрилати формули $CH_2=CHCOO(CH_2)_xR_f$, де R_f - перфторалкіл C_{1-20} , $x=1-4$. Кількість полімерних мастил в КМ 10-50%. Наприклад КМ містять в якості холодагенту 1,1,1,2 - тетрафторетан, в якості мастила 0,6%-поліетилакрилата [31].

В якості мастильного матеріалу для компресорів холодильних машин, які працюють на холодагенті HFC-1349, патентуються сполуки формули $FC_1(OCF_2C_1(R)F)_nOX)_3$, де $X=CF_3$, C_2F_5 , CF_2OCF_3 , $R=F$, CF_2C_1 , CFC_1_2 , CC_1_3 , перфторалкіл, $n=1-50$, з молекул.масою 1000-5000 і в'язкістю 0-200 сСт при 40°C, індексом в'язкості >20 і змішуванням з холодагентом при температурах від -18 до 100°. Мастильний матеріал змішується з холодагентом у співвідношенні 1:20 - 20:1 і в композицію додають протизадирні і протизношувальні присадки, антиоксиданти, інгібітори корозії, в'язкісні і миючі присадки [34].

Суміші, які використовуються при одержанні печатних плат, а також в якості розчинників при обробці печатних плат чи холодагентів в охолоджуючих системах, містять (%) 51-56 перфтор-1,2-диметилциклобутана (I), 1-3 ме- танола (II) і 37-47 1,1-дихлор-1-фторетана (III) чи 29-39 I, 0,7-1,7 II, 60-70 1,1- дихлор-2,2,2-трифторетана, можливо містить як домішки <5 1,2-дихлор-1,2,2-трифторетана [32].

Фтороване мастило на основі ПТФЕ, перфторалкілполіефіра (ПФАПЕ), іметод її отримання полімеризацією тетрафторетилена (I) в розчині ПФАПЕ і ПТФЕ в співвідношенні від 50:50 до 90:10. Фторовмісні мастила характеризуються доброю однорідністю, мастильною здатністю і стабільністю при зберіганні [33].

Серед фторованих мастильних матеріалів виділяють групу високотемпературних, які працюють при температурах вищих за 350°C авторами [29] виділені група перфторполієфірів, яка складається із перфторованого ефіру (ФЕ) з домішками 0,5-2 % інгібітора корозії - заміщеного фосфіну формули $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nR'$,

де n - ціле число від 5 до 50, R' - перфторалкільна група C₂-C₃ і працює за температур від -73 до +371°C.

Високотемпературне мастило, що стійке до 260-316°C, яке забезпечує тривалий ресурс роботи високошвидкісних вальниць, складається із перфторполієфірів, які містять в молекулі 2-35 мономерів, загущених 10-25 % фталоціаніну. Для збільшення ресурсу роботи вузлів тертя додають 0,2-2,0 % NaNO₂. Мастило може бути приготоване з використанням будь-якого типу механічної обробки і диспергатора. [30].

Перфторполієфірні рідини можуть використовуватися в умовах еласто- гідродинамічного режиму тертя. Для оцінки їх граничних мастильних властивостей була використана чотирикульова машина тертя. Експериментальні дані досліджень на ЧКМТ при кімнатній температурі і навантаженні 400Н і швидкості обертання верхньої кульки 1200об./хв. зведені в табл. 4.1 [33].

Перфторполієфірні рідини практично інертні при високих температурах [35]. Вони інертні і до агресивних середовищ, таких як органічні і неорганічні основи, кислоти, галогени і окисники. Вони сумісні з ракетними паливами і окисниками, гідрокарбонатними паливами, несиметричним диметилгідразином, диетилтриаміном, пероксидом водню, азотною кислотою і рідким киснем. Стійкість до окисників (особливо киснем) є найбільш важливою властивістю перфторполієфірних рідин. Вони використовуються в системах рідкого кисню, кисню при високій температурі спалаху, а також для визначення критичних умов дії перфторполієфірних рідин в кисневих установках.

Мастильні властивості перфторполіефірів [23]

Показники	ПЕФ (фракції 374-554°С при 1 мм.рт.ст)	ПЕФ (фракції >550°С при 1 мм.рт.ст)	Мінеральна олива
Кінематична в'язкість при 20°С, сСт	250	1500	350
Статичний (динамічний) коефіцієнт тертя	0,32 (0,32)	0,27 (0,27)	0,13 (0,12)
Протизношувальні властивості на ЧКМТ, мм діаметр плями зносу (сталь по сталі): за 2 год. за 4 год.	0,86 0,93	1,28 1,32	1,10 1,26

Єдиними реагентами, які викликають розклад кислот при 100°С, є кислоти Люїса, а також трихлористий алюміній і п'ятихлориста сурма [35]. Перфторполіефірні рідини не робляться густішими при використанні звичайних загущувачів, але можуть утворювати пластичні мастила з 10 до 20% високотемпературними фторвуглеводними теломерами. Такі мастила поєднують хороші мастильні властивості з широким температурним інтервалом використання з пониженою розчинністю [36].

Важливою властивістю перфторполіефірів в інертному середовищі [37] є їх термічна стабільність у порівнянні з перфторвуглеводневими полімерами. Коефіцієнт втрати маси в нейтральному середовищі і в кисні високої молекулярної маси приводиться в табл. 4.2.

Оскільки, поріг термічної стабільності - температура, при якій коефіцієнт втрати маси досягає величини 1 і $2 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$, то ця температура для перфторполіефірів сильно залежить від хімічної стабільності кінцевих груп і від молекулярної ваги олігомерів. Для

рідких перфторполіефірів фракції $>550^{\circ}\text{C}$ ця величина в нейтральній атмосфері дорівнювала 380°C . Механізм розкладу перфторполіефірних рідин представляє собою вільно-радикальний механізм. В кисневій атмосфері основним продуктом є COF_2 . Фізичні властивості нерозкладеної частини залишаються практично незмінними [37]. Газоподібні продукти розпаду токсичні і корозійно-активні в присутності вологи.

Таблиця 4.2

Коефіцієнт розкладу перфторполіефірів фракції $150\text{-}230^{\circ}\text{C}$ в інертній і повітряній атмосферах при ізотермічному термогравіметричному аналізі [34].

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Втрата маси в %	
	Повітряна атмосфера	Інертна атмосфера
310	0,005	-
320	0,006	-
330	0,01	-
340	0,018	0,002
350	0,035	0,006
360	0,069	0,014
370	0,115	0,030
380	-	0,070
390	-	0,145

Інертність перфторполіефірів при температурах, які перевищують 300°C , сильно змінюються в присутності деяких металів. Деякі сплави Al і Ti викликають розклад рідини при 250°C . Сумісність ПЕФ з металами вимірювалась за допомогою мікро-окислювального аналізу (табл. 4.3).

Висока ланцюгова гнучкість перфторполіефірів, обумовлена ефірними зв'язками, забезпечує великий температурний діапазон рідкого стану з хорошими показниками в'язкості. Велика кількість фізично рівноцінних конформацій в перфторполіефірних рідинах гальмує кристалізацію при дуже низькій температурі. Єдине фізичне перетворення при низькій температурі - це склування, яке для

олігомерів і полімерів низької молекулярної маси залежить від довжини ланцюга.

Таблиця 4.3

Мікро-окислювальне корозійне дослідження при температурі 600°C, за 24 год. Зразок - перфторполіефір фракції >550°C (в'язкість при 20°C = 278 Сст)

Метал	$\Delta W/W$ % рідина	$\Delta \eta/\eta$ % при 20°C	$\Delta W/S$ (мг/см ²)	
			до поліровки	після поліровки
Олива без металу	0,94	0	-	-
Алюміній	0,82	0	0	-0,04
Титан	0,86	-0,5	+0,35	+0,3
Ті сплав (Al-V)	0,9	0	+0,11	-0,05
Ті сплав (Al-V)	1,27	0	+0,22	-0,02
Нержавіюча сталь	1,3	0	+0,1	+0,1

4.1. Дослідження властивостей перфторполіефірів

При дослідженні основних закономірностей тертя, зношування полімерних матеріалів, оцінки мастильної здатності рідин застосовуються машини тертя [38]. Необхідно врахувати, що прилади різняться за параметрами PV, геометрією контакту, коефіцієнтом перекриття і наявністю чи відсутністю мастильного середовища.

Дослідження антифрикційних властивостей мастил проведені на моди-фікованій чотирикульовій машині тертя ХТІ-72М типу ЧКМТ (рис. 4.1) з використанням методики оцінки вантажності, стійкості до заїдання і антизносу властивостей згідно ГОСТ 9490-85.

Робочі тіла - підшипникові кульки діаметром $12,7 \pm 0,02$ мм із сталі ШХ-15 (HRC 60-62). Стійкість до заїдання (вантажність) мастил визначали через критичну навантагу, яку визначали за різким збільшенням моменту тертя, що відбивалося на стрічці потенціометра ЕПП-09 або КСП-4 та на кривій залежності діаметра плями зносу від нормального навантаження. При цьому навантаження на кулі збільшували ступінчато через 100-200 Н (поблизу заїдання - через 20-50 Н); час досліду на одному ступені становив 60 с; кількість обер-

тів верхньої кулі 1152 ± 12 за хвилину (частота обертання $19,2 \pm 0,2 \text{ c}^{-1}$); лінійна швидкість $0,07 \text{ м/с}$.

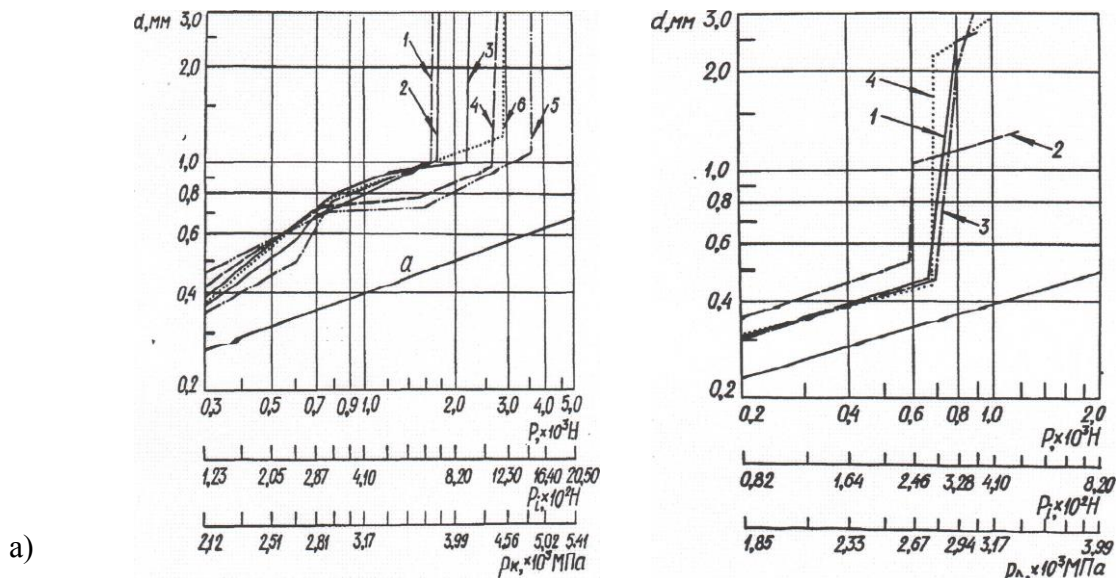


Рис. 4.1. Залежність діаметра плями зносу від навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (p_i) при змащенні перфторполіефірами (а) і термо- тривкими оливами (б): (а) 1 - ПЕФ-70/60; 2 - ПЕФ-130/50; 3 - ПЕФ-130/110; 4 - ПЕФ-180; 5 - ПЕФ-240; 6 - ВНИИ НП-282; (б) 1 - Гліцерин (ч.д.а); 2 - фторхлорвуглеводнева олива №8; 3 - Д-3000; 4 - рицинова олива; а - лінія пружної деформації за Герцем; p - осьове навантаження на 3 кульки; p_k - початковий тиск у місці контакту.

Температура мастила при дослідях протизадирних властивостей не перевищувала 90°C . Наявність вимірювального приладу двокоординатного потенціометра дозволяла одержати термотрибограму.

Протизносні властивості мастил визначали за діаметром плями зносу на нижніх кулях за 4 год. випробувань при кількості обертів верхньої кулі 672 ± 6 і 1472112 за хвилину (частота обертання $24,5 \pm 0,2 \text{ c}^{-1}$); лінійній швидкості $0,09 \text{ м/с}$; нормальному навантаженні на одну нижню кулю 82 Н і температурі мастила не більше 45°C .

4.2. Результати та аналіз досліджень

У результаті таких досліджень було з'ясовано поведінку мастильних матеріалів, в тому числі перфторполіефірних рідин, за протизношувальними властивостями.

Таблиця 4.4

Порівняльні властивості перфторполієфірів і термостійких синтетичних рідин

Матеріал	Протизадирні властивості	Протизношувальні властивості	
	Критичне навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту p_i , Н	Середній діаметр плями зносу, мм	Гідродинамічний ефект у кінці тертя S_n (10^{-14}), m^2
Перфторполієфіри			
ПЕФ-70/60	677	0,58	0,12
ПЕФ-130/50	718	0,60	0,41
ПЕФ-130/110	902	0,48	0,43
ПЕФ-180	1107	0,54	0,72
ПЕФ-240	1476	0,53	2,90
Синтетичні оливи			
Фторхлорвуглеводнева №8	246	0,73	-
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84	2,9
Силоксанова ХС-2-1			
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58	281	0,51	21,4
Полідиметлсилоксанова олива ПМС-500	-	0,71	-
Полідиетилсилоксанова ПЕС-С-1	-	2,0	-
Поліметилфенілсилоксанова кополімер-5	-	3,2	-
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84	2,9
Поліметилдихлорфеніл			
Силоксанова ХС-2-1	281	0,51	21,4
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58			

В якості досліджуваних матеріалів було використано ПЕФ різних фракцій і мастила на основі ПЕФ-180 - ВНИИ НП-280 та для

порівняння гліцерин, фторхлорвуглеводневу оливу №8, Д-3000 та рицинову оливу та поліорганосилоккани.

В таблиці 4.4 приведені результати дослідження термотривких синте-тичних олив - поліорганосилоксанів.

Результати випробувань показали, що перфторполіефіри переважають фторхлорвуглеводневу і рицинову оливи, Д-3000, гліцерин близької в'язкості. Лише при навантаженнях $p > 1650$ Н і вище проходить різке зношування ПЕФ і діаметр плями зносу складає $d > 1$ мм, тоді коли синтетичні оливи зношуються вже при значно нижчих навантаженнях, а саме $p < 700$ Н і $d > 0,5$ мм. Проте перфторполіефіри певною мірою програють їм за протизношувальними властивостями при підвищених навантаженнях ($p > 400$ Н). Перфторполіефіри за навантажувальною здатністю і протизношувальними властивостями при $p < 300$ порівняні з низькомодульним калієвим рідким склом близької в'язкості.

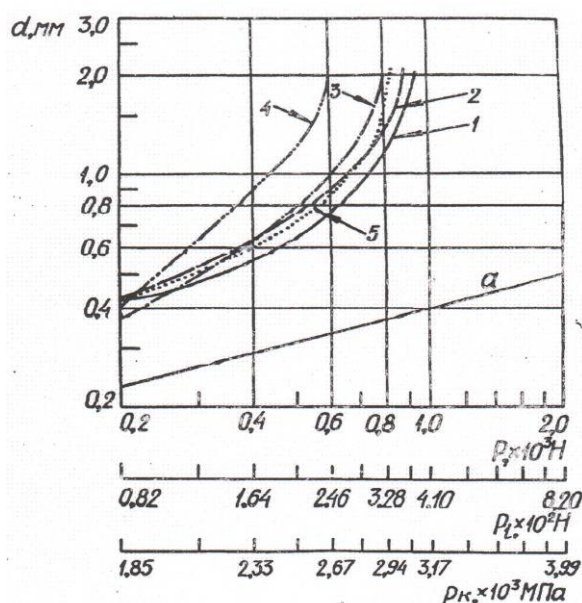


Рис. 4.2 Залежність діаметра плями зносу (б) від осьового навантаження (р) навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (р) і середнього початкового тиску в місці контакту (р_к) для поліорганосилоксанів: 1 - полідиметилсилоксан ПМС-500; 2 - полідиметилсилоксан ПМС-200; 3 - полідиетилсилоксан ПМС-С-1; 4 - поліметилфенілсилоксан ПФМС-4; 5 - поліметилфенілсилоксан кополімер-5а -лінія пружньої деформації за Герцем; р - осьове навантаження на 3 кульки; р_к- початковий тиск у місці контакту.

Як видно з рис.4.2 і табл. 4.4, зношування сталєних кульок при змащенні полїдиметилсилосанамн, полїдиетилсилосанамн та полїметилфенїлсилосанамн наблїжене до зношування без мащення, тобто сухого тертя. І лише введення в структуру полїорганосилосана фтору або хлору приводить до характерної залежностї і виявленню критичного навантаження заїданню.

Висновки до роздїлу 6

1. Особливостї хїмїчної будови простих фторованих ефїрїв є висока мїцнїсть зв'язкїв С-Р 104-4,6 КДж/моль, обумовлюють наявнїсть цїлого ряду унїкальних експлуатацїйних властивостей. Вони не мають температури спалаху, запалювання, самозапалювання, володїють низькою леткїстю (10⁻⁷ при 20 °С і 40 Па), що дозволяє використовувати їх для роботи в вакуумї чи при високих температурах.

2. Володїючи цїлим рядом унїкальних експлуатацїйних властивостей, змащувальнї матерїали на основї ПФПЕ мають два їстотнї недолїки, стримуючї їх застосування. Вони недостатньо стабїльнї при температурах вище 250 °С у контактї з металами і мають низькї захиснї властивостї при помїрних температурах в умовах пїдвищеної вологостї. Покращення експлуатацїйних властивостей змащувальних матерїалїв на основї ПФПЕ провїднї зарубїжнї фїрми проводять в основному в двох напрямках: вводять легуючї добавки і синтезують продукти нових класїв, що мїстять функцїональнї групи.

3. Винятковї властивостї фторвуглеводїєвих мастил вїдкривають широкї перспективи створення нових типїв машин, розрахованих на роботу при дуже високих температурах і в агресивних середовищах. Фторвуглеводнї і хлорфторвуглеводнї використовуються у виробництвї атомної енергїї, в ракетнїй технїцї, для змащування кисневих компресорїв і т.д. Фторвуглецевї і хлорфторвуглецевї мастила дорогї, тому їх застосовують тїльки в тих випадках, коли за умовами експлуатацїї нїякї їншї масла непридатнї.

4. Перфторполїефїри за термїчними, термоокисними,

в'язкісними та антифрикційними властивостями можуть служити основою для створення рідких і пластичних матеріалів, які контактують з рідкими і твердими окисниками, та для важконавантажених вузлів тертя: протизношувальні властивості ПФПЕ на ЧКМТ складають за 2 години зносу від 0,86 - 1,28 мм за 4 години від 0,93 - 1,32 мм. Кінематична в'язкість від 250 - 1500 сСт (сантистокс). Втрата маси при ізотермічному термографічному аналізі ПФПЕ з температурою кипіння фракції 374 - 550 °С складає від 0,005 - 0,115 і в повітряній атмосфері, від 0,002 - 0,145 мм в інертній атмосфері.

Список використаних джерел до розділу 6

1. В.Г. Мельников, Т.В. Полкова, Л.Б. Капустина. Новые фторированные жидкости как основа смазочных материалов // Химия и технология топлив и масел, 7, сс. 35-38 (1990).
2. В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Р.Г. Платонова. Зарубежные пластические смазки, стойкие к агрессивным средам // Химия и технология топлив и масел, 10, сс. 38 —39 (1991).
3. D. Sianesi, V. Zamboni, R. Fontanelli, M. Binaghi. Perfluoropolyethers: their physical properties and behavior at high and low temperatures // Wear, 18, pp. 85-100(1982).
4. Reysen W.H., Gibson J.D. Ind. Eng.Chem., 42, 12, 2468, 1970. — 358 с.
5. Фтор и его соединения. Под ред. Дж. Сайлюнс. ИЛ, т. I, 1953; т. II, 1956. — 160 с.
6. В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов // Химия и технология топлив и масел, 10, сс. 38-39 (1991).
7. Николаева Т.Н., Крыжко Е.П. Химическая промышленность, № 5, 1959. — 278 с.
8. ASTM Standart on petroleum products and lubricants, American Society for testing materials, Philadelphia, 1957. — 18 с.
9. Туник А.Т., Охлаждение жидкими диэлектриками. М., Советское радио, 1973. — 158 с.

10. Хаттон Р.Е. Жидкости для гидравлических систем. М.- Л., Химия, 1970. — 245 с.
11. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник/Под. ред. И.В. Рябова. М., Химия, 1970. — 115 с.
12. Аксенов А.Ф. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости. М. Транспорт. 1970. —315 с.
13. Шахнович М.И. Синтетические жидкости для электрических аппаратов. М., Энергия, 1972. — 125 с.
14. Синтетические смазочные масла и жидкости. Пер. с англ./Под ред. Р.С. Гундерсона и А.В. Харта. М., Химия, 1965. — 133 с.
15. Gamprecht W.H. – ASLE Trans., 1975,N 9, p. 24—30.
16. Ahlborn G.H.— ASLE Trans. 1980, V. 20, N 3, p. 209-220.
17. Кобзова Р.И., Климов К.И., Никоноров Е.М.— Труды ВНИИ НП,1977, ВВП.21.С. 9—17.
18. Сухотин А.М., Затиков В.С., Казанкина А.Ф. и др.; Под ред. А.М.Сухотина.-Л. : Химия, 1979. С. 335-351.
19. Успехи химии фтора. Пер. С англ./Под ред. Дж. Саймонса. М., Ил,1966.-315 с.
20. Коррозия и защита химической аппаратуры/Под ред. А.М. Сухотина. Л., Химия, 1970.-486 с.
21. Саймонс Дж. Фтор и его применения.-М.: Издательство иностр.Литературы - 1963 -С.5.
22. Чегодаев Д.Д. Фторопласты. - М.: Госхимздат-1960. - С.8.
23. Никаноров Р.И., Островская Т.К., Климов К.И Химия и технология топлив и масел - 1987, №8 —С.31-33.
24. Кобзова Р.И., Выборченко Е.И., Михеев В.А. Противоизносные и противозадирные свойства смазок на основе политетрафторэтилена // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. Реф. сб.,1978 - С.16-17.
25. Messia Joserh. Rustinhibited nonreactive perfluorinated polymer greases// «Lubric. Eng.», 1973-№ 10.-Р.449-453.
26. Shekman J.T. Development of fluorinated greases for aerospace, military and industrial application // «NLCL Spokesman», 1970.-№7.-

P.252-259.

27. Mezzia Fosern. Perfluorinated lubricants for liuidfueled rocket motor sestems// «Lubricat Engug» 1977.-23-№11.-P.459-463.

28. Lubricant composition / Пат США С 10М 3/24 №4043926/ С.Snyder, С/Тomborski. Заявлено 30.04.76. Опубліковано 23.08.77.

29. Perfluoropolyethe greases thickened with metal – free phthalocyanine/Dreher John-№ 3432432. Заявлено 10.02.67. Опубліковано 11.03.70.

30. Опарина Е.М. и др.//Теория смазочного дествия и новые материалы.Изд.АН СССР- 1965- С. 134.

31. R. Fontanelli, D. Sianesi, M. Makromol. Chem - P. 115.-1980.

32. Grease composition/Skenain John Tevlin .- №3505229. Зявлено 5. 12.67.Опубліковано 7.04.70.

33. Perfluoropolyethers and their physical properties/D/Sianesi, V.Zamboni, R.Fontanelli, M. Binaghi//Wear.-1979.-№16.- P.68.

34. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора.- М.:Госхимздат.-1969 - С. 134.

35. Фраюк Н.В. Фторорганічні сполуки та фторвмісні полімери // Курсова робота за спец. «Хімія» (наук. консул. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп.нац.ун-т ім. Василя Стефаника, 2007. – 45с.

36. Madorsky S. Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience.- New York-1987 - P. 134.

37. Gumprecht W.H. 4th Intern. Fluorine Symp.- Estes Park.-1967.- P. 134.

38. Synthetic lubricant: Пат 5034525 США, МКИ С 10 М 105/70/Decura Takatern.-№245728; Заявл. 19.9.88; Опубл.23.7.91. НКИ 544/196.

39. Холодагенти і робочі рідини для теплових насосів: Заявка 2308889 Японія МКИ5 С09 К 5/00/Омуре Юкио, Касиваги Хироси-№ 1-132474; Заявл.24.5.89., опубл. 21.12.90.// Коккай токке кохо. Сер. 3(3).- 1990.-140.-С.789-792.-Яп.

40. Nichtspreitende Schmiermittel: Пат. 295657 ГДР, МКИ⁵ С10 М 131/10,С10 Т 30/06/ Lehms Indeburg, Kaden Reinfried, Hamann Horst,

Висchoid Klaus, Weinholdt Michael; Chemiewerk Nunchritz.-№2937891; Заявл.22.08.86; Опубл. 7.11.91.

41. Kaitamaschinenole fur modern Kaltmittel/Strofer Woldgang, Synela Vladislav// Mineraloitedinik.-1991.-36, №10.-с.1-29.

42. Azeotropic compositions of perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane with methanol and 1,1-dichloro-1-fluoroethane or dichlorotrifluoroethane: Пат. 5026497 США МКИ⁵ С 11 В 2/30, С 11 В 2/50/ Merchant Abid N; E.I. Du Pont de Nemours and Co.. -№491576; Заявл. 12.3.90; 25.7.91; НКИ 252/171.

43. Fluorine-containing grease and its preparatoin. Пат. 4985161 США, МКИ⁵ С10 М 107/38/ Tohzuka Takashi, Kataoka Yoshiaki, Ishikawa Sueyoshi; Dakin Ind. Ltd.-№525303; Заявл. 17.05.90; Опубл. 15.01.91; Приор. 6.5.88, №63-110979 (Японія); НКИ 252/54, 252/58.

44. Use of chlorofluoropolyethers as lubricants for refrigerants: Пат. 4931199 США, МКИ⁵ С 10 М 105/54, С 10 М 108/38/ Bierschank T.R., Juhlк T.J, Lagow R.J., Kawa H.: Evfluor Research Corp.-№355771; Заявл.23.05.89; Опубл. 05.06.90; НКИ 252/68.

45. Синтетичне мастило з антикорозійними властивостями: Заявка 2- 49097 Японія, МКИ5 СЮ М 107/38, С 10 М 107/42/ Идекура Такатеру, Марува буссан к .к - №69-201749; Заявл. 11.08.88; Опубл. 19.02.90// Коккай токке кохо. Сер. 3(3).- 1990.-24.-с.845-854.-Яп.

Розділ 7

Теплопровідність деформованих зразків твердих колоїдних систем на основі політетрафлуоретилену

7.1. Об'єкт, мета та методологія дослідження деформації

1. З метою обґрунтування ступеня деформації, необхідного для надання твердим колоїдним системам на основі політетрафлуоретилену (ПТФЕ) яскраво виражених анізотропних властивостей, досліджено теплопровідність цих деформованих систем.

2. Мета цієї частини роботи – дослідити вплив об'ємної деформації на теплопровідність твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ, що містять як волокнисті, так і порошкові дисперсні фази. В якості волокнистих дисперсних фаз використовували низькомодульні вуглецеві волокна (ВВ) на основі ГЦ із тканини УТМ-8 і графітовані волокна на основі ПАН з кінцевою температурою термообробки відповідно 1123 та 2673 К відповідно, а також скловолокно. Як порошки дисперсної фази використали: колоїдний графіт С-1 і графіт ГСМ-2 (діаметр частинок основної фракції 1-8 мкм і 200-600 мкм відповідно), міжшарову сполуку графіту з інтеркальованими молекулами FeCl_3 , термічно розщеплений графіт (ТРГ) і термооброблений за температури 1123 К нафтовий кокс.

3. Тверді колоїдні системи готували шляхом змішування порошку ПТФЕ з волокнами та порошками в дробарці ножового типу МРП-1 за 7000 об./хв. протягом 12 хв. (зразки ненаповненого пресованого ПТФЕ отримані таким же чином). Довжина основної фракції ВВ залежала від часу подрібнення волокна та твердої колоїдної системи і складала для волокна із тканини УТМ-8 150-320 мкм (час подрібнення $\tau = 4$ хв.), 100-200 мкм (час подрібнення $\tau = 12$ хв.), 40-120 мкм (час подрібнення $\tau = 35$ хв.). Вихідні зразки циліндричної форми отримали із заготовок, які пресували із порошку ненаповненого ПТФЕ і твердих колоїдних систем на його основі, а

потім термооброблювали за відомою технологією. Початкові розміри зразків визначали із умови рівності їх об'ємів таким чином, щоб після стиснення за різного ступеня деформації поперечні розміри всіх зразків були би не менше 15 мм при висоті 4-5 мм. З метою оцінки впливу орієнтації волокон, що сформована як на стадії пресування заготовок, так і під час пластичної деформації зразків, на теплопровідність колоїдної системи осі зразків під час деформації розміщували як паралельно, так і перпендикулярно напрямку пресування заготовок.

4. Зразки осаджували між паралельними плитами на гідравлічному пресі. Кінцеву висоту осадженого зразка визначали за допомогою індикатора часового типу. В результаті осадження висота зразків зменшувалася, а поперечні розміри зростали, тобто в напрямі осадження матеріал набував деформації стиску, а в поперечному напрямі – деформації розтягу. Ступінь деформації стиску ε_c та розтягу ε_p визначали за формулами:

$$\varepsilon_c = \frac{H_0 - H_K}{H_0} \cdot 100\%, \quad \varepsilon_p = \frac{D_K - D_0}{D_0} \cdot 100\%; \quad (7.1)$$

де H_0 і H_K – висоти зразка до і після деформації, мм;

D_0 і D_K – діаметри зразка до і після навантаження, мм.

Деформовані зразки набували форми «бочки». Тому з метою надання їм циліндричної форми, їх обточували до діаметра $15 \pm 0,1$ мм. Таким чином, у цій частині роботи, окрім типу, форми та розмірів частинок дисперсної фази, досліджували характер деформації зразків твердих колоїдних систем (стиску чи розтягу) і напрямок теплового потоку відносно напрямку деформації і орієнтації частинок дисперсної фази в пресованих заготовках (паралельне і перпендикулярне).

7.2. Вплив деформації на теплопровідність твердих колоїдних систем

1. Результати досліджень представлені у вигляді залежності коефіцієнта теплопровідності (λ , Вт/(м·К)) від ступеня відносної деформації (ϵ , %).

2. Досліджено вплив напрямку деформації розтягування на коефіцієнт теплопровідності: він зростає від 0,35 до 0,51 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% УТМ-8 та від 0,39 до 0,53 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% коксу до 30% деформації (рис. 7.1). Для цих же твердих колоїдних систем у напрямку деформації стискання коефіцієнт теплопровідності знижується від 0,25 до 0,19 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8 та від 0,39 до 0,25 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% коксу до 65% деформації, при цьому за 45% деформації досягається мінімальне значення 0,19 Вт/(м·К) для ВВ (крива 5) і 0,25 Вт/(м·К) для коксу (крива 3). Аналогічні залежності виявлені для твердих колоїдних систем з різними довжинами ВВ у напрямку деформації стискання. Як видно з рис. 7.1 (криві 4-6), зменшення довжини волокна основної фракції (збільшення тривалості подрібнення твердої колоїдної системи) приводить до зростання теплопровідності твердих колоїдних систем, а пресований ПТФЕ менш теплопровідний, ніж ПТФЕ, отриманий методом екструзії.

3. Подібні залежності $\lambda = f(\epsilon)$ отримані під час деформації стиску інших твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ з графітовими дисперсними фазами (графіт С-1, графіт ГСМ-2, міжшарова сполука графіту з FeCl_3 , термічно розщеплений графіт, високомодульне графітоване волокно ВМН-4) і скловолокном (рис. 7.2). Аналіз цих результатів показує, що за однакового наповнення (20% за об'ємом) ПТФЕ максимальна теплопровідність властива колоїдній системі з графітом С-1 (крива 1), яка відрізняється мінімальним розміром частинок дисперсної фази (0,1-8 мкм), мінімальна – скловолокном. У загальному випадку за вмісту дисперсної фази в системі 20% теплопровідність твердої колоїдної системи з порошками вища, ніж з волокнистою дисперсною фазою.

4. На рис. 7.3 приведені залежності $\lambda = f(\varepsilon)$ для напрямку деформації стиску зразків колоїдної системи, осі яких орієнтовані перпендикулярно напрямку пресування (криві 1,3) і паралельно пресуванню заготовок (криві 2,4). Показано, що теплопровідність зразків із однієї і тієї ж колоїдної системи можна збільшити, якщо орієнтувати напрямок тепловідводу перпендикулярно напрямку пресування під час виготовлення зразків із заготовок. Додавка порошку до колоїдної системи (криві 3,4) з волокнистою дисперсною фазою знижує граничну ступінь відносної деформації за коефіцієнтом теплопровідності.

5. Отримані результати свідчать, що пластична деформація розтягу збільшує, а деформація стиску знижує теплопровідність як ненаповненого ПТФЕ, так і твердих колоїдних систем на його основі, що призводить до значної анізотропії теплопровідності у зразках.

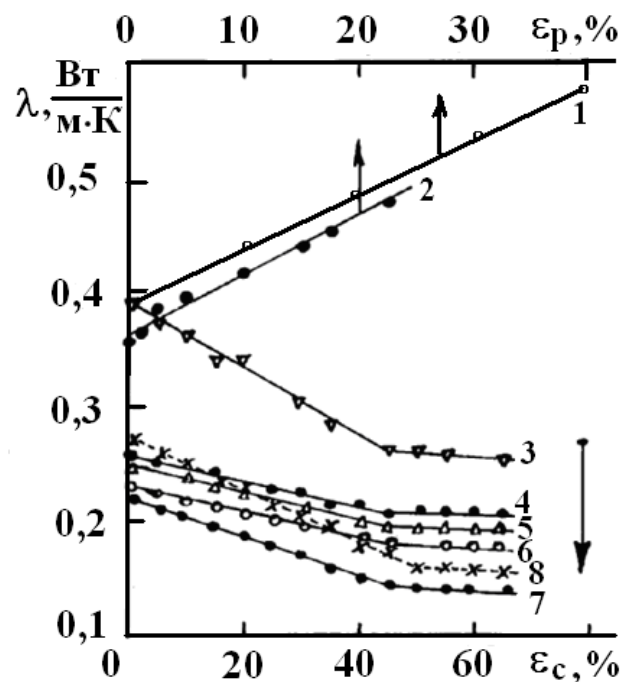


Рис. 7.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносної деформації під час розтягування (ε_p) (1,2) і під час стискування (ε_c) (3-8) для пресованого (7) і екструзійного (8) ПТФЕ та твердих колоїдних систем на його основі пресованого ПТФЕ + 20% коксу (1, 3); або низькомодульного ВВ УТМ-8 на основі ГЦ (2, 4-6),

отриманих за хіміко-механоактиваційною технологією при тривалості змішування твердої колоїдної системи на МРП-1: 3 хв. (1); 12 хв. (5); 35 хв. (4); 4 хв. (6).

Під час деформації стиску більше, ніж на 45%, теплопровідність досягає мінімальної величини і не залежить від ступеня деформації як ненаповненого ПТФЕ, так і твердої колоїдної системи на його основі. Це обумовлено зміною будови як самого дисперсного середовища (полімеру–матриці), так і орієнтації частинок дисперсної фази внаслідок пластичної деформації. Зміна будови полімер–матриці явно підтверджується впливом пластичної деформації на теплопровідність ненаповненого ПТФЕ, отриманого як методом екструзії, так і методом пресування.

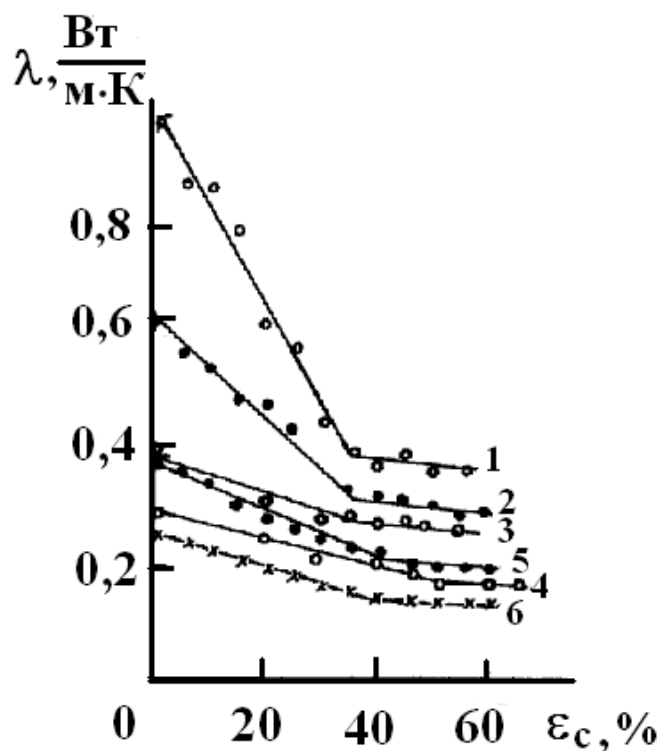


Рис. 7.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносного ступеня стиску (ϵ_c) для твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ + 20% частинок дисперсної фази: 1 – графіт С-1; 2 – графіт ГСМ-2; 3 – міжшарова сполука графіту з інтеркальованими молекулами FeCl₃; 4 – термічно розщеплений графіт; 5 – графітоване волокно ВМН-4 на основі ПАН; 6 – скловолокно.

6. Встановлено, що деформація розтягу ПТФЕ приводить до зменшення кристалічних брусків полімеру, які, зміщуючись один відносно одного, не змінюють своєї будови, тобто на початковій стадії орієнтації дробляться лише структурні елементи. Це приводить до зміни внутрішніх напруг навколо структурних елементів і, як наслідок, збільшує теплопровідність полімер-матриці. Під час стиску ПТФЕ до ступеня деформації 45% пластичні кристали, що розміщені перпендикулярно вісі фібрили, зміщуючись один відносно одного вигинаються і орієнтуються перпендикулярно напрямку стискання, коефіцієнти теплопровідності при цьому зменшуються. Наступне деформування приводить до руйнування орієнтованої структури і утворення достатньо нестійких структурних елементів.

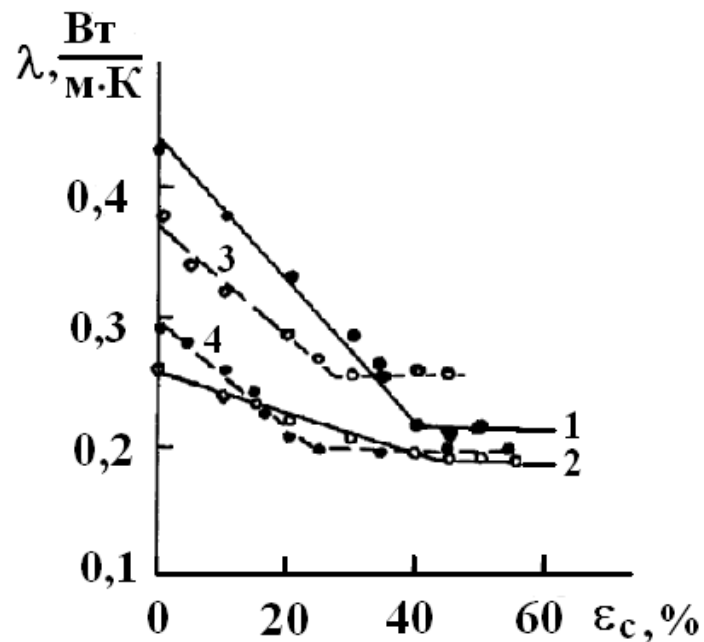


Рис. 7.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносного стиску (ϵ_c) для твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 (1,2), на основі ПТФЕ + 10% коксу + 10% карбонізованого волокна УТМ-8 (3,4) за напрямком теплового потоку і сили деформації: 1,3 — перпендикулярно напрямку пресування; 2,4 — паралельно напрямку пресування.

7. Дослідження густини твердих колоїдних систем гідростатичним методом показали, що із зростанням відносної деформації густина твердих колоїдних систем дещо зменшується, а при досягненні граничної деформації (40-45 %) – різко знижується (рис. 7.4).

Під час деформації твердих колоїдних систем орієнтації піддаються як структурні елементи дисперсійного середовища (полімеру–матриці), так і частинки дисперсної фази. Тип, форма і розміри частинок дисперсної фази дають лише кількісний ефект впливу на зміну теплопровідності. Якісні ж зміни цієї властивості обумовлені характером деформації. Під час деформації розтягу теплопровідність зростає, а під час деформації стиску – зменшується, досягаючи мінімального граничного значення.

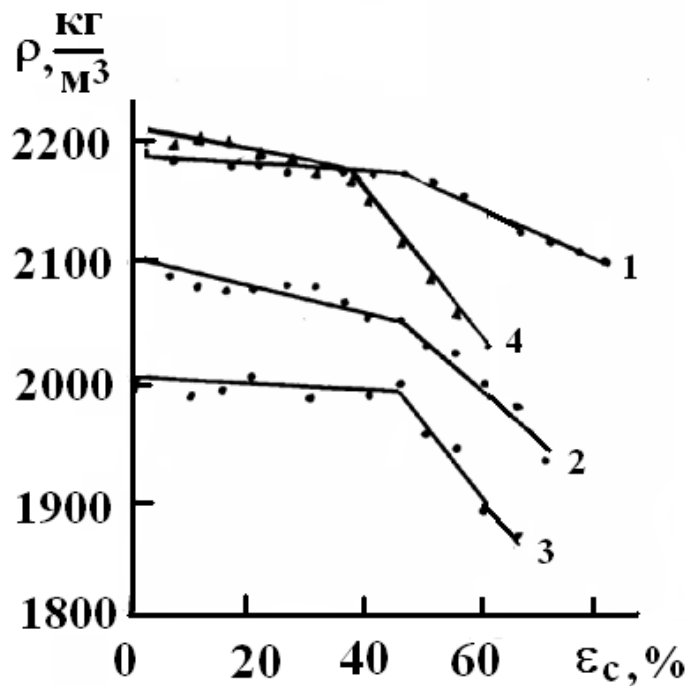


Рис. 7.4. Залежність густини (ρ) від відносного ступеня стиску (ϵ_c) для ПТФЕ (1) і твердих колоїдних систем на його основі з дисперсною фазою: 2 – 20% коксу; 3 – 20% карбонізованого волокна УТМ-8; 4 – 20% графіту ГСМ-2.

Висновки до розділу 7

1. Встановлено, що в напрямку деформації розтягу коефіцієнт теплопровідності для ненаповненого політетрафлуоретилену та твердих колоїдних систем на його основі зростає в 1,4 рази, за відносного ступеня деформації розтягу 22,5 %, в напрямку деформації стиску для цих же твердих колоїдних систем та ненаповненого політетрафлуоретилену коефіцієнт теплопровідності знижується в 1,2 рази, а за відносного ступеня стиску $\geq 45\%$ – досягає мінімального практично сталого значення.

2. Встановлено, що за вмісту дисперсної фази 20%, теплопровідність твердих колоїдних систем з порошковою дисперсною фазою вища, ніж з волокнистою за однакової температури кінцевого процесу карбонізації.

3. Встановлено, що із збільшенням відносного ступеня стиску густина твердих колоїдних систем на основі політетрафлуоретилену мало зменшується, а під час досягнення граничної деформації спостерігається різке зниження густини цих систем.

4. Деформуючи до певного ступеня тверді колоїдні системи на основі ПТФЕ можна керувати їхньою теплопровідністю, отримуючи зразки з чітко вираженою анізотропією теплопровідності.

5. Результати цієї роботи можна використати для вибору оптимальних конструктивних рішень під час проектування і розробки технології виготовлення деталей із досліджуваних матеріалів із врахуванням конкретних умов їх експлуатації.

-) де h – висота досліджуваних зразків.

РОЗДІЛ 8.

Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням

Мета цієї частини монографії полягала в дослідженні впливу природи та типу дисперсних вуглецевих волокон на теплофізичні, фізико-механічні та антифрикційні властивості композитів на основі високотермостійких полімерів та їх сумішей під час тертя та зношування при надграничних та граничних навантаженнях без чи при обмеженому мащенні метало-полімерних пар.

8.1. Об'єкти дослідження

1.1. Полімери-матриці:

- Низькотермостійкий полімер – поліетилен високої густини, що отриманий за технологією низького тиску, фізико-механічні та теплофізичні властивості якого приведені в [1-4];

- Високотермостійкі полімери: політетрафторетилен (фторолон-4) [1-9]; ароматичний складний поліестер (поліарилат ДВ-101); ароматичний поліамід (фенілон С-2) – продукт поліконденсації метафенілендіаміну та дихлорангідридів ізофталевої (60%) та терефталевої (40%) кислот [16], ароматичний поліімід (ПМ-69); полі-1,3,4-оксадіазол (НПЛОН-1); полібензоксазол (НПЛОН-2); поліфенілхіноксалін (ПФХС); полібензімідазол (ПБІ), фізико-механічні та теплофізичні властивості яких приведені в [1-9; 16, 17].

1.2. Наповнювачі – вуглецеві волокна. В якості наповнювачів полімерів вибрані низькомодульні, середньоміцні вуглецеві волокна з вуглецевих тканин на основі гідратцелюлози (ГЦ): частинно карбонізованих УТ-4 (кінцева температура термообробки $T_k = 723$ К в середовищі CH_4); карбонізованих ТГН-Т ($T_k = 1123$ К, N_2) та УТМ-8 ($T_k = 723$ К, CH_4); графітованих ТГН-2м (з УТМ-8, $T_k = 2673$ К, N_2) та ТМІІ-3 (з піровуглецевим покриттям ТГН-2м, $T_k = 2673$ К, N_2); низькоміцних низькомодульних графітованих волокон з голкопробивних повстей на основі кополімеру гідратцелюлози та поліакрилонітрилу [ГПІ (ГЦ+ПАН)] ($T_k = 2673$ К, N_2) та на основі

поліакрилонітрилу [ГПП(ПАН)] ($T_k = 2673 \text{ K}$, N_2); високомодульного високоміцного графітованого волокна ВМН-4 на основі поліакрильного волокна ($T_k = 2673 \text{ K}$, N_2).

1.3. Технологія отримання вуглецевих волокон, їх термообробка, отримання дисперсій волокон, змішування волокон з порошком полімеру, пресування композицій зразків для випробувань приведена в [26-38].

2. Зразки та методи випробувань композитів для отримання показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей приведені в [26-38].

3. Дослідження показників антифрикційних властивостей (коефіцієнтів тертя та інтенсивності зношування) композитів виконано на лабораторній машині тертя ХТІ-72 [26-38]. Зразки для тертя виконувалися циліндричними (діаметром $d_1 = 10 \pm 0,05 \text{ мм}$, висотою $h = 15 \pm 0,05 \text{ мм}$) з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом $r = 6,35 \text{ мм}$. Три зразки сферичними поверхнями ковзали по поверхні диску із сталі (діаметром $d_2 = 60 \pm 0,20 \text{ мм}$ та товщиною $b = 10 \pm 0,15 \text{ мм}$). Температуру поверхні тертя сталі визначали термопарою ХК та потенціометром КСП-4 на відстані $\sim 1,5\text{-}2 \text{ мм}$. Комплект тензометричного пристрою складався з потенціометра КСП-4, підсилювача 8АНЧ-7м, тензобалки та тензодавачів, що дозволило записувати силу тертя (розрахувати коефіцієнт тертя). Така схема контакту дозволила створити умови тертя при нормальній навантазі на 1 зразок N_i :

1) на першому етапі (шлях тертя S_1) – надграничного питомого навантаження від начального $p_{1Н} \approx HВу$ (де $HВу$ – пружна твердість полімерного зразка) до кінцевого $p_{1К} \approx \sigma_p$ (або $\sigma_c, \sigma_{3Г}$);

2) на другому етапі (шлях тертя S_2) – граничного навантаженні від начального $p_{20} = p_{1К}$ до кінцевого $p_{2К} \leq \sigma_p$ (або $\sigma_c, \sigma_{3Г}$).

3.1. Тертя при обмеженому мащенні. Номінальна витрата оливи m_H для мащення поршневих ущільнень компресорів високого і надвисокого тиску визначається за формулою [25]:

$$m_n = F \cdot \dot{g} = 2\pi D_y L f_k \dot{g} t, \quad (8.1)$$

де D_y – діаметр дзеркала циліндра або штока;

F – описана поверхня;

L – довжина поверхні тертя;

f_k – частота обертання вала компресора;

t – розрахунковий час необхідної кількості оливи;

\dot{g} – питома витрата оливи.

Обмежена витрата m_0 мастила становить певну частку від m_n . Для обмеження витрат оливи і збереження працездатності слід чекати ефекту від зміни металевих ущільнювальних елементів на карбопластикові на основі термотривких полімерів. У полімерних елементів через низькі величини модуля пружності і теплопровідності несуча площа більша, ніж у металевих елементів, а питомі навантаження на шар оливи менші [10].

Згідно [22,23,25,39] для компресорів високого тиску, які працюють при максимальному перепаді тиску газу більше, ніж 20 МПа, номінальна питома витрата оливи повинна складати не менше, ніж 16 мг (100%) на 1 м² поверхні тертя. Ця величина була прийнята за номінальну питому витрату оливи m_n при дослідженні на лабораторній машині тертя ХТІ-72 тому, що питомі навантаження на шляху зносу в кінці тертя при будь-яких випробуваннях перевищували 7 МПа.

Умови випробування:

- **При терті з обмеженим мащенням** (від 1 до 80% відносної витрати оливи m_0 / m_n): швидкість ковзання $v = 0,42$ м/с; температура поверхні $T = 423 \pm 2$ К; контртіла з вуглецевої сталі 45 (НВ = $4,6 \pm 0,2$ ГПа; вихідна шорсткість поверхні $R_{a0} = 0,30 \pm 0,05$ мкм), шлях тертя $S_1 = 10$ км (перший етап, нормальне навантаження на 1 зразок $N_{1i} = 200$ Н) та $S_2 = 15$ км (другий етап, нормальне навантаження на 1 зразок $N_{2i} = 350$ Н).

Перевірка виконання умов [43] щодо мінімізації гідродинамічних ефектів у мастильній плівці та підтримання граничних навантажень

на початку та в кінці тертя: $h < h_{кр}$; $p \leq 1/3 HВ_y$ (де h – товщина плівки; $h_{кр}$ – критична товщина плівки), що досягається при відносно малій швидкості ковзання, високому навантаженні та обмеженому мащенні, показала, що (для 10% обмеженого мащення авіаційною оливою МС-20 при ковзанні зразків фенілону С-2 по сталі 45) питоме навантаження зменшується від $p_{1Н} \approx HВ_y = 280$ МПа до $p_{1К} = 45,5$ МПа (в умовах надграничного навантаження на шляху тертя S_1 від 0 до 10 км) та від $p_{2Н} = 79,6$ МПа до $p_{2К} = 38,9$ МПа (в умовах граничного навантаження на шляху тертя S_2 від 10 до 25 км), при цьому товщина мастильної плівки дорівнювала: $h_{1Н} = 22$ нм; $h_{1К} = 111$ нм; $h_{2Н} = 83$ нм; $h_{2К} = 113$ нм.

При терті без мащення: $v = 0,3$ м/с; $T = 323 \pm 2$ К; контртіло з нержавіючої сталі 30Х13 ($HВ = 4,2 \pm 0,2$ ГПа; $R_{a0} = 0,20 \pm 0,02$ мкм); $S_1 = 2$ км та $S_2 = 20$ км; $N_{1i} = N_{2i} = N_i = 100Н$.

8.2. Результати та обговорення

8.2.1. Вплив природи та типу вуглецевого волокна на показники фізико-механічних властивостей та теплостійкість твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду

Як видно з табл. 8.1, фізико-механічні властивості твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 та вуглецевих волокон чутливі до природи волокон та технологічних змін отримання вуглецевих волокон. Тверді колоїдні системи, з вмістом дисперсної фази до 20% низькомодульними графітованими волокнами на основі ГЦ (ТГН-2м) та 20% високомодульними графітованими волокнами на основі ПАН (ВМН-4), мають порівняні зносостійкість та коефіцієнт тертя. Нанесення піровуглецевого покриття на графітовані волокна на основі ГЦ (ТМП-3) приводить до значного зниження антифрикційних властивостей твердих колоїдних систем. Під час введення низькомодульних графітованих волокон з ГПП (ПАН) зносостійкість твердої колоїдної системи різко зменшується, при цьому фізико-механічні властивості залишаються на рівні твердих колоїдних систем з ТГН-2м (табл. 8.1). Заміна ГПП (ПАН) на ГПП (ГЦ + ПАН) приводить до зростання зносостійкості

композиту, але при цьому його фізико-механічні властивості різко зменшуються (табл. 8.1).

8.2.2. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення

1. При граничних навантаженнях роль полімерної матриці композитних матеріалів зростає. В табл.8.2 наведені результати дослідження величин інтенсивності зношування, коефіцієнтів тертя та відносної зносостійкості високотермостійких полімерів і поліетилену та карбопластків на їх основі з карбонізованими УТМ–8, графітованими ТГН–2м низькомодульними та графітованими ВМН–4 високомодульними вуглецевими волокнами в режимах надграничних та граничних навантажень при терті без мащення.

Таблиця 8.1

Вплив типу вуглецевого волокна (20%) на показники фізико-механічні властивості за температури 275 К та теплостійкість композитів на їх основі та ароматичного поліаміду фенілон С-2

Показник	Розмірність	Фенілон С-2	Вихідне вуглецеве волокно								
			ГЦ				ПАН		ПАН +ГЦ		
			Вуглецеве волокно								
			УТ-4	ТГН-Т	УТМ-8	ТГН-2м	ТМП-3	ВМН-4	ГПП (ПАН)	ГПП (ГЦ+ПАН)	
Температура кінцевої термообробки волокна	К	-	723	1123	1123	2673	2673	2673	2673	2673	
Межа міцності композиту під час:	МПа	127	83	80	119	83	87	101	84	37	
• розтягу			199	161	149	210	195	90	209	84	55
• згину			233	258	261	287	277	256	276	233	227
• стиску											
Модуль пружності композиту під час стиску	ГПа	3,13	3,37	3,74	4,22	4,33	4,0	4,13	3,75	3,70	
Питома ударна в'язкість	кДж/м ²	47,1	14,7	18,2	16,7	23,3	20,6	25,2	28,1	10,9	
Твердість НВ	МПа	294	205	255	261	201	397	248	376	362	
Теплостійкість за Віка	К	551	568	563	590	578	565	571	571	573	

2. Тертя. Як видно з табл. 3, при надграничних навантаженнях, величини коефіцієнтів тертя ненаповнених термотривких жорстколанцюгових полімерів по сталі 30X13 мають такі значення: $\mu_{1H}=0,48-0,69$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{1H} = 0,20$, поліетилену – $\mu_{1H}=0,44$ на початку тертя $S_1=0-0,1$ км. Відповідно, за цим показником ненаповнені полімери ($\mu_{1(0)}$) можна розташувати у мажорантний ряд:

$$\mu_{1(0)}: \text{політетрафлуоретилен (0,20)} \ll \text{поліетилен (0,44)} < \text{ароматичний поліамід (0,48)} < \text{поліарилат (0,58)} < \text{поліоксадіазол (0,60)} < \text{полібензоксазол (0,62)} = \text{поліфенілхіноксалін (0,62)} < \text{полібензімідазол (0,64)} \ll \text{поліімід (0,69)}. \quad (8.2)$$

Із цього витікає, що ненаповнені жорстколанцюгові полімери значно відрізняються один від одного за коефіцієнтом тертя в режимі надграничних навантажень (серед полімерів за низьким коефіцієнтом тертя різко виділяється політетрафлуоретилен).

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами величини коефіцієнтів тертя твердих колоїдних систем по сталі 30X13 в режимі надграничних навантажень на початку тертя ($S_1 = 0-0,1$ км) для жорстколанцюгових полімерів становить $\mu_{1H} = 0,44-0,56$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{1H} = 0,21-0,22$, поліетилену – $\mu_{1H} = 0,26-0,29$, відповідно, за цим показником полімери композитів можна розташувати у мажорантний ряд:

$$\mu_{1(H)}: \text{політетрафлуоретилен (0,215)} \ll \text{поліетилен (0,275)} < \text{полібензімідазол (0,450)} \leq \text{поліімід (0,460)} = \text{поліоксадіазол (0,460)} \leq \text{ароматичний поліамід (0,465)} \leq \text{полібензоксазол (0,475)} < \text{поліарилат (0,530)} \leq \text{поліфенілхіноксалін (0,535)}. \quad (8.3)$$

Із цього витікає, що тип вуглецевого волокна та природа полімеру (окрім м'яких полімерів) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя композитів на основі жорстколанцюгових полімерів в режимі надграничних навантажень, при цьому показник антифрикційності – співвідношення середніх величин коефіцієнтів тертя ненаповненого

до наповнених полімерів – за типом полімерів за всіма вуглецевими волокнами мають мажорантний ряд:

$$\bar{\varepsilon}_{1(H)} = \frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}} : \text{політетрафлуоретилен } 0,93 < \text{ароматичний поліамід}$$

1,03 < поліарилат 1,10 < поліфенілхіноксалін 1,17 < полібензоксазол
1,31 = поліоксадіазол 1,31 < полібензімідазол 1,43 < поліїмід 1,50 <
поліетилен (1,61). (8.4)

За цим показником за типом вуглецевих волокон за всіма полімерами мажорантний ряд має вигляд:

$$\bar{\varepsilon}_{1(B)} = \frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}} : \text{УТМ-8 (1,28*)} \leq \text{ВМН-4 (1,29*)} < \text{ТГН-2М (1,31*)}$$

$$\text{УТМ-8 (1,25**) ВМН-4 (1,26**) } \leq \text{ТГН-2М} < (1,29**) \quad (8.5)$$

Таблиця 8.2

Інтенсивність зношування та відносна зносостійкість термотривких полімерів і поліетилену та карбопластиків на їх основі

Полімер	Наповнювач: вуглецеве волокно	C, об. %	μ_{1H}	μ_{2K}	$\frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}}$	$\frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$	$J_1, (\times 10^{-7})$ $\frac{мм^3}{Нм}$	$\frac{J_{1n}}{J_{1k}}$	$J_2,$ ($\times 10^{-7}$) $\frac{мм^3}{Нм}$	$\frac{J_{2n}}{J_{2k}}$
Поліетилен	-	0	0,44	0,42	1,0	1,0	7250	1,0	7250	1,0
	УТМ-8	18	0,29	0,27	1,52	1,56	488	14,9	480	15,1
	УТМ-8	25	0,27	0,25	1,63	1,68	63	115	6,6	1098
	ТГН-2М	18	0,28	0,26	1,57	1,62	500	14,5	490	14,8
	ТГН-2М	25	0,26	0,24	1,69	1,75	245	29,6	18,5	392
	ВМН-4	18	0,28	0,26	1,57	1,62	494	14,7	490	14,8
ВМН-4	25	0,27	0,25	1,63	1,68	205	35,4	20,4	355	
Політетрафторетилен	-	0	0,20	0,20	1,0	1,0	11330	1,0	11330	1,0
	УТМ-8	20	0,22	0,24	0,91	0,83	80	142	2,6	4358
	ТГН-2М	20	0,21	0,22	0,95	0,91	92	123	6,2	1827
ВМН-4	20	0,22	0,23	0,91	0,87	86	132	8,2	1382	
Ароматичний поліестер	-	0	0,58	0,60	1,0	1,0	1400	1,0	1400	1,0
	УТМ-8	20	0,53	0,32	1,09	1,88	240	5,8	8,5	165
	ТГН-2М	20	0,54	0,31	1,07	1,94	79	17,7	4,2	333
ВМН-4	20	0,52	0,30	1,12	2,00	88	15,9	4,0	350	
Полібензоксазол	-	0	0,62	0,59	1,0	1,0	310	1,0	310	1,0
	УТМ-8	20	0,49	0,28	1,27	2,11	24	12,9	6,4	48,4
	ТГН-2М	20	0,48	0,26	1,29	2,27	12	25,8	6,2	50
ВМН-4	20	0,46	0,27	1,35	2,19	21	14,8	4,3	72,1	
Поліоксадіазол	-	0	0,60	0,58	1,0	1,0	300	1,0	300	1,0
	УТМ-8	20	0,47	0,28	1,28	2,07	22	13,6	6,0	50
	ТГН-2М	20	0,45	0,26	1,33	2,23	13	23,1	4,1	73,2
ВМН-4	20	0,45	0,26	1,33	2,23	19	15,8	2,3	130	

Продовження табл. 8.2

Ароматичний поліамід	-	0	0,48	0,50	1,0	1,0	270	1,0	270	1,0
	УТМ-8	20	0,47	0,26	1,02	1,92	16	16,9	5,1	52,9
	ТГН-2м	20	0,47	0,26	1,02	1,92	5,3	50,9	5,1	52,9
	ВМН-4	20	0,46	0,27	1,04	1,85	9,0	30,0	4,2	64,3
Поліфенілхіноксалін	-	0	0,62	0,58	1,0	1,0	160	1,0	160	1,0
	УТМ-8	20	0,54	0,28	1,15	2,07	33	4,8	6,0	26,7
	ТГН-2м	20	0,51	0,28	1,22	2,07	28	5,7	5,1	31,4
	ВМН-4	20	0,56	0,26	1,11	2,23	64	2,5	3,2	50
Ароматичний поліімід	-	0	0,69	0,48	1,0	1,0	48	1,0	48	1,0
	УТМ-8	20	0,46	0,20	1,50	2,40	42	1,14	5,2	9,2
	ТГН-2м	20	0,45	0,19	1,53	2,53	43	1,12	5,2	9,2
	ВМН-4	20	0,47	0,23	1,47	2,09	45	1,07	3,6	13,3
Полібензімідазол	-	0	0,64	0,56	1,0	1,0	112	1,0	112	1,0
	УТМ-8	20	0,45	0,27	1,42	2,07	38	3,0	5,4	21
	ТГН-2м	20	0,44	0,27	1,46	2,07	21	5,3	4,3	26
	ВМН-4	20	0,46	0,26	1,39	2,15	32	3,5	2,9	37

* з урахуванням 18% + 25% волокна в поліетилені;

** без урахування 18% волокна в поліетилені.

Як видно з (4), (5), коефіцієнт антифрикційності залежить від типу полімерів і мало залежить від типу вуглецевого волокна в режимі надграничних навантажень.

Як видно з табл. 8.2, у режимі граничних навантажень величини коефіцієнтів тертя термотривких жорстколанцюгових полімерів по сталі 30X13 мають такі значення $\mu_{2K} = 0,48-0,60$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{2K} = 0,20$, поліетилену – $\mu_{2K} = 0,42$ в кінці тертя $S_2 = 21,9 - 22$ км, відповідно. За цим показником полімери можна розташувати у мажорантний ряд:

$\mu_{2(0)}$: політетрафлуоретилен (0,20) < поліетилен (0,42) < поліімід (0,48) < ароматичний поліамід (0,50) < полібензімідазол (0,56) < поліфенілхіноксалін (0,58) = поліоксадіазол (0,58) \leq полібензоксазол (0,59) \leq поліарилат (0,60). (8.6)

Із цього витікає, що відмінність ненаповнених полімерів за антифрикційними властивостями значно зменшується в кінці тертя в режимі граничних навантажень.

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами коефіцієнти тертя композитів по сталі 30X13 в кінці тертя ($S_2 = 21,9 - 22$ км) в режимі граничних навантажень становлять $\mu_{2K} = 0,19-0,32$, відповідно, за цим показником полімери композитів можна розташувати у мажорантний ряд:

$\bar{\mu}_{2(H)}$: поліамід 0,210 < політетрафторетилен 0,230 < поліетилен 0,255 ≤ ароматичний поліамід 0,265 = полібензімідазол 0,265 ≤ поліфенілхіноксалін 0,270 = поліоксадіазол 0,270 = полібензоксазол 0,270 < поліарилат (0,31). (8.7)

Із цього витікає, що тип вуглецевого волокна та природа полімеру (окрім політетрафлуоретилену та поліаміду) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя композитів досліджених полімерів в режимі граничних навантажень, при цьому показник антифрикційності за типом полімерів за всіма вуглецевими волокнами мають такий мажорантний ряд:

$\bar{\varepsilon}_{2(H)} = \frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$: політетрафлуоретилен (0,87) < поліетилен (1,66) < ароматичний поліамід (1,89) < поліарилат (1,94) < полібензімідазол (2,11) < поліоксадіазол (2,15) = поліфенілхіноксалін (2,15) < полібензоксазол 2,19 < поліамід (2,31). (8.8)

За цим показником за типом вуглецевих волокон за всіма полімерами мажорантний ряд має вигляд:

$\bar{\varepsilon}_{2(B)} = \frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$:
 УТМ-8 (1,86*) < ВМН-4 (1,89*) < ТГН-2м (1,93*) }
 УТМ-8 (1,89**) < ВМН-4 (1,92**) < ТГН-2м (1,97**) } (8.9)

Як видно з (8.8), (8.9), коефіцієнт антифрикційності залежить від типу полімерів композиту і мало залежить від типу вуглецевого волокна в режимі граничних навантажень.

3. Зношування. Як видно з табл. 8.2, у режимі надграничних навантажень, величини питомих інтенсивностей об'ємного зношування ненаповнених полімерів при терті по сталі 30Х13 мають такі значення в режимах надграничних J_1 та граничних J_2 навантажень на шляху тертя $S_1 = 0-2$ км та $S_2 = 2-22$ км відповідно: $11,33 \cdot 10^{-4}$ для політетрафторетилену, $7,25 \cdot 10^{-4}$ для поліетилену та

$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ для поліарилату, для решти термотривких жорстколанцюгових полімерів

$J_1=J_2=(1,12-3,1) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при цьому для полііміду – $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$), відповідно, за цим показником ненаповнені полімери можна розташувати у мінорантний ряд:

$J_1 = J_2 (\times 10^{-7}) \frac{\text{мм}^3}{(\text{Н} \cdot \text{м})}$: політетрафторетилен (11330) >> поліетилен (7250) >> поліарилат (1400) >> полібензоксазол (310) > поліоксадіазол (300) > ароматичний поліамід (270) > поліфенілхіноксалін (160) > полібензімідазол (112) > поліімід (48). (8.10)

Із цього витікає, що м'які полімери у режимі надграничних та граничних навантажень мають у 23,4–101,2 рази меншу зносостійкість, ніж термотривкі жорстколанцюгові полімери (окрім полііміду), при цьому зносостійкість полііміду найвища відносно всіх досліджених полімерів: зносостійкість полііміду у 236 разів більша, ніж поліетилену, у 29 разів більша, ніж поліарилату та у 2,3–6,5 разів більша, ніж решти термотривких полімерів.

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами зносостійкість композитів зростає за мінорантним рядом:

а) за полімером-матрицею в режимі:

■ надграничних навантажень

(за $\bar{J}_1, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$): поліетилен (18%) (494) > поліетилен (25%) (171) > поліарилат (20%) (136) > політетрафлуоретилен (20%) (86) > поліімід (20%) (43,3) > поліфенілхіноксалін (20%) (41,7) > полібензімідазол (20%) (30,3) > полібензоксазол (20%) (19) > поліоксадіазол (20%) (18) > ароматичний поліамід (20%) (10,1). (8.11)

■ граничних навантажень

(за $\bar{J}_2, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$): поліетилен (18%) (487) > поліетилен (25%) (15,2) > політетрафторетилен (20%) (5,7) \geq поліарилат (20%) (5,6) = полібензоксазол (20%) (5,6) > ароматичний поліамід (20%) (4,8) = поліфенілхіноксалін (20%) (4,8) \geq поліімід (20%) (4,7) > полібензімідазол (20%) (4,2) \geq поліоксадіазол (20%) (4,1); (8.12)

б) за типом вуглецевого волокна ці співвідношення мають наступний вигляд в режимі:

▪ **надграничних навантажень**

(за $\bar{J}_1, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$): ВМН-4 (106,3*) \geq УТМ-8 (104,6*) \geq ТГН-2м (103,8*); ВМН-4 (63,2**) \geq УТМ-8 (62,0**) ТГН-2м (59,8**) (8.13)

▪ **граничних навантажень**

(за $\bar{J}_2, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$): ТГН-2м (54,9*) \geq ВМН-4 (54,3*) \geq УТМ-8 (53,2*); ТГН-2м (6,5**) \geq ВМН-4 (5,9**) \geq УТМ-8 (5,8**) (8.14)

Із цього витікає, що в режимі надграничних навантажень композити на основі поліетилену, поліарилату та політетрафторетилену мають питому об'ємну інтенсивність зношування від 494 до 86 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, а на основі решти термотривких полімерів – від 43,3 до 10,1 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, при цьому найбільшу зносостійкість мають композити на основі ароматичного поліаміду, а в режимі граничних навантажень найменшу зносостійкість мають композити на основі поліетилену (при цьому збільшення концентрації волокна від 18% до 25% приводить до зростання зносостійкості у 32 рази, для композитів на основі решти полімерів – цей параметр змінюється від 5,7 до 4,1 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$).

За відносною зносостійкістю $\varepsilon = \frac{J_{II}}{J_K}$ – співвідношення питомих інтенсивностей ненаповненого полімеру та композиту – можна дати оцінку фрикційного зміцнення полімеру за рахунок введення вуглецевих волокон для композитів у мажорантному ряді:

а) за полімером-матрицею в режимі:

▪ **надграничних навантажень**

(за $\bar{\varepsilon}_{1(II)} = \frac{J_{III}}{J_{IK}}$): поліімід (20%) (1,11) $<$ полібензімідазол (20%) (3,9) \leq поліфенілхіноксалін (20%) (4,3) $<$ поліарилат (20%) (13,1) $<$ поліетилен (18%) (14,7) $<$ поліоксадіазол (20%) (17,5) \leq полібензоксазол (20%) (17,8) $<$ ароматичний поліамід (20%) (32,6) $<$ поліетилен (25%) (60) $<$ політетрафлуоретилен (20%) (132); (8.15)

■ граничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_2(\Pi) = \frac{J_{2\Pi}}{J_{2K}}$): поліімід (20%) (10,6) < поліетилен (18%) (14,9) < полібензімідазол (20%) (28,0) < поліфенілхіноксалін (20%) (36,0) < ароматичний поліамід (20%) (56,7) \leq полібензоксазол (20%) (56,8) < поліоксадіазол (20%) (84,4) \ll поліарилат (20%) (283) \ll поліетилен (25%) (615) \ll політетрафторетилен (20%) (2522). (8.16)

б) за типом вуглецевого волокна – наповнювача в режимі:

■ надграничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_1(B) = \frac{J_{1B}}{J_{2K}}$): ВМН-4 (26,6*) < ТГН-2М (29,7*) < УТМ-8 (33,0*)

ВМН-4 (27,9)** < ТГН-2М (31,4)** < УТМ-8 (35,0)** (8.17)

■ граничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_2(B) = \frac{J_{2B}}{J_{2K}}$): ВМН-4 (247*) < ТГН-2М (281*) < УТМ-8 (584*)

ВМН-4 (273)** < ТГН-2М (311)** < УТМ-8 (648)** (8.18)

Із цього витікає, що під час введення вуглецевих волокон у полімери, максимальне зміцнення спостерігається для композитів на основі м'яких полімерів (політетрафтоетилену (20%) та поліетилену (25%)) і поліарилату (20%), при цьому найбільший ефект виявлений для ПТФЕ, наповненого карбонізованим низькомодульним волокном УТМ-8 ($\bar{\varepsilon}_1 = 142, \bar{\varepsilon}_2 = 4358$), ніж графітованим низькомодульним волокном ТГН-2М ($\bar{\varepsilon}_1 = 123, \bar{\varepsilon}_2 = 1827$) та графітованим високомодульним волокном ВМН-4 ($\bar{\varepsilon}_1 = 132, \bar{\varepsilon}_2 = 1382$), а мінімальне зміцнення характерно для композитів на основі поліімїду ($\bar{\varepsilon}_1 \approx 1,1, \bar{\varepsilon}_2 = 9,2 - 13,3$ для всіх типів волокон). Серед решти полімерів виділяються композити на основі ароматичного поліамїду ($\bar{\varepsilon}_1 = 16,9 - 50,9, \bar{\varepsilon}_2 = 52,9 - 64,3$) з перевагою графітованих волокон, решта полімерів займають проміжні позиції ($\bar{\varepsilon}_1 = 2,5 - 25,8, \bar{\varepsilon}_2 = 21 - 130$).

8.2.3. Залежність механічних і теплофізичних властивостей

карбопластиків від об'ємної частки вуглецевих наповнювачів

На рис. 8.1 показана залежність інтенсивності зношування поліімїду від об'ємної частки вуглецевих дисперсних фаз ϕ . Виявлена така

закономірність: до $\varphi \leq 0,1$ для всіх наповнювачів спостерігається нелінійна залежність $I \sim \varphi$, а при подальшому збільшенні об'ємної частки наповнювача залежність інтенсивності зношування від φ можна описати рівнянням:

$$I_2 = I_0 \exp \ln 10 b_1 \varphi) \quad (8.19)$$

Аналіз зв'язку між I і фізико-механічними та теплофізичними властивостями дозволив встановити загальну закономірність: між інтенсивністю зношування при граничному навантаженні та обмеженому змащуванні і міцністю, модулем пружності при розтягуванні, стиску, згині не встановлено міцного кореляційного зв'язку; існує лінійний зв'язок між змінними I і φ . При цьому максимальний коефіцієнт кореляції для всіх матеріалів спостерігається між величинами I_2 і φ : $r_{1,2} = 0,71$ при критичному значенні $\Gamma_{\text{кр}} = 0,423$ (рівень значущості 0,05; число ступенів вільностей 20). При $\varphi > 0,1$ для наповнювачів з високою теплопровідністю (графіт, термооброблений кокс, графітоване волокно) зафіксоване підвищення інтенсивності зношування при збільшенні об'ємної частки наповнювача. Аналогічно змінюється і теплопровідність композиту. Введення в поліімід ($\lambda = 0,35$ Вт/(м·К)) вуглецевого волокна з низькою теплопровідністю ($\lambda = 0,07$ Вт/(м·К)) при $\varphi > 0,1$ спричиняє зменшення інтенсивності зношування і теплопровідності із збільшенням φ . Підтверджує ці висновки і аналогічна залежність $\lg I_2 - \varphi$ для поліімиду, наповненого ароматичним поліамідом, який має меншу теплопровідність ($\lambda = 0,25$ Вт/(м·К)), ніж поліімід.

Зменшення теплопровідності полімерного матеріалу приводить до більш високої температури його поверхні в порівнянні з металічним контртілом. Відповідно підвищується податливість полімеру, що супроводжується збільшенням площі фактичного контакту і зниженням тиску в мастильному шарі. Одночасно знижується ефективна в'язкість мастила полімерної поверхні, що зменшує опір переміщенню і тепловиділенню в шарі оливи. Це добре видно за зменшенням коефіцієнта тертя мащених поверхонь при переході від

полімерів з високою до полімерів з низькою теплопровідністю, при наповненні полімерів речовинами з низькою теплопровідністю, а також по підвищенню коефіцієнта тертя при наповненні полімерів речовинами з високою теплопровідністю. При терті без змащування спостерігається зворотня закономірність: введення графітованих волокон у термотривкі полімери приводить до зниження коефіцієнта тертя від 0,48-0,59 до 0,19-0,28.

8.2.4. Суміші термотривких полімерів

Досліджені суміші термотривких полімерів (табл. 8.3), які мають температуру розкладу вище 663 К і теплопровідність в межах 0,23–0,35 Вт/(м·К). В якості полімеру 1 (матриці) умовно прийнято полімер, за технологією якого перероблювали гібридну композицію. Полімер 2 вважали наповнювачем. Концентрація полімеру 2 в полімері 1 відповідала точці перегину на кривій $\lg I - \varphi$ (рис. 8.1).

Оскільки поліарилат (полімер 1) має температуру переробки $T_{\text{п}} = 543 \pm 10$ К, що нижче температури розм'якшення полііміду і ароматичного поліаміду, то ця суміш полімерів не утворювала взаєморозчинної системи і, відповідно, отриманий гібридний композит мав низьку зносостійкість (табл. 8.3). Якщо температура переробки полімеру 1 (ароматичний поліамід, $T_{\text{п}} = 613 \pm 5$ К) вища за температуру розм'якшення або плавлення кристалітів полімеру 2 (фторопласт-4, $T_{\text{п}} = 600$ К; фторопласт-40Ш, $T_{\text{п}} = 543$ К), то завдяки низькій адгезії фторполімерів до інших полімерів не відбувається сумісність полімерів і, як наслідок, низька зносостійкість при навантаженні від НВ до $R_{\text{к}1}$. Встановлено, що для суміші ароматичний поліамід–фторопласт інтенсивність зношування знижується при зменшенні розміру частинок фторопласту і наближенні їх форм до кульової (фторопласт-4А – крупні лусочки, фторопласт-4ПН і фторопласт-4 – волокниста форма частинок, фторопласт-40Ш і 4Д – кульова форма частинок) (табл. 8.3).

Полімери, які мають близькі температури переробки, розм'якшення і теплостійкість за Віка при 50 МПа (Тв), утворюють частково сумісні гібриди, які є двофазні колоїдні системи з

поверхнево-розчинними частинками. Властивості таких систем значною мірою визначаються характером їх фазової структури і фізичним станом компонентів.

Такі системи утворюють поліїмід ($T_{\text{п}} = 658 \pm 5 \text{ К}$; $T_{\text{в}} = 543\text{--}553 \text{ К}$), ароматичний поліамід ($T_{\text{п}} = 613 \pm 5 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 553\text{--}563 \text{ К}$), поліоксадіазол ($T_{\text{п}} = 663 \pm 10 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 523\text{--}543 \text{ К}$) і поліфенілхіноксалін ($T_{\text{п}} = 628 \pm 5 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 523\text{--}543 \text{ К}$). Зносостійкість таких сумішей вища інших сумішей полімерів, але нижча ненаповнених полімерів (табл. 8.3). Як видно з табл. 8.3, для таких сумішей інтенсивність зносу нижча в тому випадку, коли $T_{\text{п}}$ полімеру 1 вище $T_{\text{п}}$ полімеру 2. На відмінність механізмів тертя при обмеженому мащенні та при терті без мащення вказують результати дослідження. При терті без мащення збільшення вмісту ароматичного поліаміду в поліїміді (полімери близьких $T_{\text{в}}$) приводить до експоненціального закону збільшення інтенсивності зношування. І, навпаки, при терті з обмеженим (10%) мащенням крива інтенсивності зношування при $N_i = 200 \text{ Н}$ та $N_i = 350 \text{ Н}$ проходить через максимум вмісту 25-32% ароматичного поліаміду.

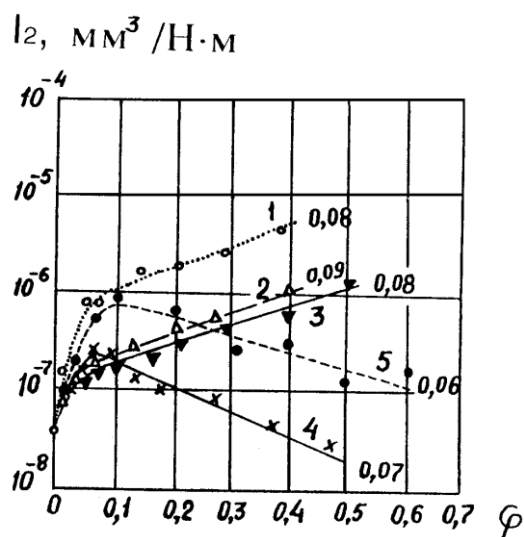


Рис. 8.1. Залежність інтенсивності зношування I_2 поліїміду ПМ-69 від об'ємної частки наповнювача (φ):

1 – графіт С -1; 2 – кокс; 3 – графітоване волокно ТГН-2м; 4 – вуглецеве волокно УТМ-8; 5 – ароматичний поліамід фенолом С-2. Тертя при обмеженому (20%) мащенні оливою МС-20. Поруч з кривими приведені середні значення коефіцієнтів тертя.

Таблиця 8.3

Інтенсивність зношування композитів на основі суміші термотривких полімерів при 10%-вій витраті авіаційної оливи МС-20

Композит	Інтенсивність зношування, ($\times 10^{-7}$) мм ³ / (Н·м)	
	I ₁	I ₂
Фторопласт-4Д + 24,3 об.% поліарилату	171±4	171±3
Поліарилат + 13,6 об.% полііміду	106	106
Поліарилат+13,8 об.% ароматичного поліаміду	91	85
Поліфенілхіноксалін+16,1 об.% поліарилату	14,7±0,8	8,9±0,6
Поліімід	1,0±0,05	0,3±0,02
Поліімід + 16,6 об.% поліарилату	11,2	20,6
Поліімід + 10,2 об.% ароматичного поліаміду	11,2	7,8
Поліімід + 15,5 об.% поліоксадіазолу	5,9	2,9
Поліімід + 15,5 об.% поліфенілхіноксаліну	3,2	1,6
Ароматичний поліамід	2,5	1,1
Ароматичний поліамід + 16,3 об.% поліарилату	30±2,5	35±2
Ароматичний поліамід + 29,5 об.% полііміду	18,0	8,0
Ароматичний поліамід + 15,2 об.% поліоксадіазолу	12,3	7,5
Ароматичний поліамід + 15,2 об.% поліфенілхіноксаліну	5,6	4,6
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4А	25,4	43,7
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4ПН	16,3	8,9
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4	8,1	6,8
Ароматичний поліамід + 12,3 об.% фторопласту-40Ш	23,9	5,7
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4Д	57,7	2,2

8.2.5. Вплив графітованих дисперсних фаз

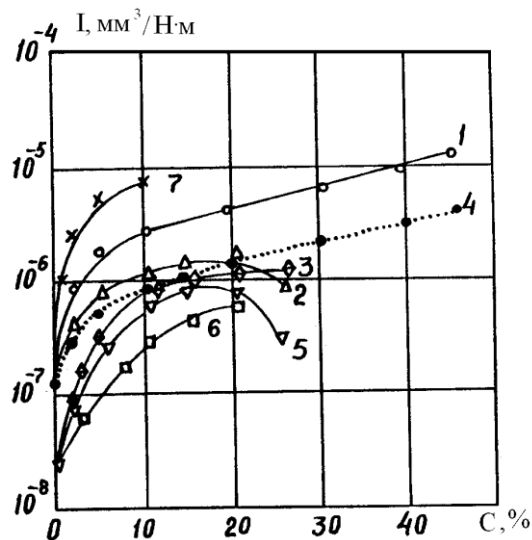
Розупорядкування поверхні композиту підвищує теплопровідність і, відповідно, інтенсивність зношування. Але одночасно може змінитися адсорбційна здатність поверхні тертя. Для перевірки цього в поліімід вводили речовину однієї природи: графіт колоїдний С-1, графіт з міжшаровою сполукою FeCl₃ (ШСГ) і термічно розщеплений графіт (ТРГ). ШСГ отриманий при взаємодії графіту з FeCl₃ і характеризується великими товщинами заповненого шару і періодами ідентичності вздовж вісі с. ТРГ отриманий обробкою графіту хлорною кислотою з наступним спінюванням при 1270 К до об'єму, який перевищує об'єм вихідного графіту в 100-200 разів. ТРГ характеризується віяловим розташуванням розщеплених графітових пластинок, які зсунуті по гвинтовій лінії, і у 20-100 разів більш низькою теплопровідністю, ніж вихідний графіт. В ряду графітів С-1, ШСГ, ТРГ збільшується ступінь розупорядкування структури,

адсорбційна здатність і знижується теплопровідність графітів і композитів на їх основі (рис. 8.2а). Як видно з рис.8.2, в такому ж порядку наповнювачів знижується також інтенсивність зношування композиту. Для остаточного виявлення вирішального фактору (адсорбція або теплопровідність) у наповнений вуглецевими волокнами поліамід додатково вводили речовину аеросил А-300 з питомою поверхнею частинок $300 \text{ м}^2/\text{г}$ і відповідною адсорбційною здатністю. У цьому випадку інтенсивність зношування при обмеженому мащенні різко зростала (рис. 8.2а, крива 7 та рис. 8.2б, криві 7,8). При терті без мащення (рис. 8.2б, криві 9,10) крива інтенсивності зношування проходить через мінімум 1,65–1,35% вмісту аеросилу А-300.

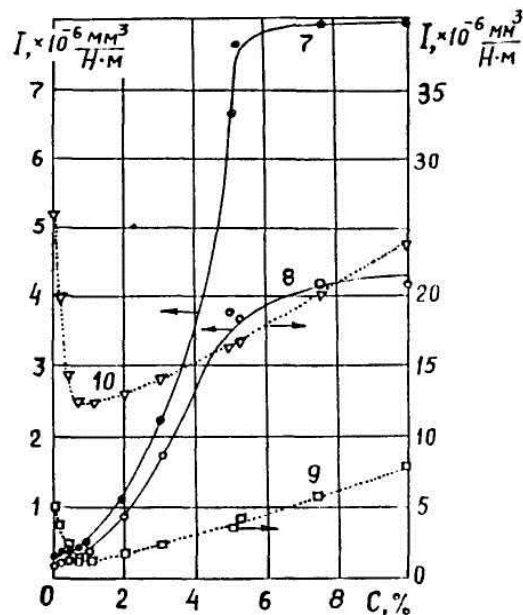
Таким чином, гетерогенна структура композиту, яка виникає при наповненні термотривких полімерів волокнистими і порошковими твердими речовинами або в процесі гібридизації полімерної матриці, сприяє зниженню зносостійкості матеріалу. Розупорядкування кристалічної структури графіту або турбостратної структури вуглецевих волокон призводить до підвищення зносостійкості композиту, що в більшій мірі пов'язане із зниженням теплопровідності, ніж з підвищенням адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів.

Безперечно, на ці процеси впливають такі явища, як утворення частинками високодисперсних графітів або дроблених волокон ланцюжкових структур і полімерів тертя.

Так, частинки колоїдного графіту С-1 утворюють ланцюжкові структури за концентрацією $c \geq 30\%$, графіту ТРГ практично від $c \geq 0,1\%$, що відбивається на теплопровідності композиту: графіт ТРГ з відносно низькою теплопровідністю утворює полімерні композити з високою теплопровідністю вже при низьких концентраціях. З підвищенням температури зростає теплопровідність термотривких полімерів та композитів на їх основі, що знижує ефективність обмеженого мащення.



а



б

Рис.8.2. Залежність інтенсивності зношування (I) (а,б) полііміду ПМ-69 (1–6) та композиту на основі ароматичного поліаміду + 20% графітованого волокна ТГН-2м (7–10) від вмісту наповнювача (c): 1,4 – колоїдний графіт С-1; 2,5 – графіт з міжшаровою сполукою $FeCl_3$; 3,6 – термічно розщеплений графіт; 7–10 – аеросил А-300; 4' – теоретична крива; 1–8 – тертя при 10% витраті оливи МС-20; 9–10 – тертя без мащення; 1-3, 8, 10 – $I_1 (S_1)$; 4-7, 9 – $I_2 (S_2)$

Висновки до розділу 8

1. Рівень показників фізико-механічних властивостей підвищується під час наповнення термостійких полімерів

вуглецевими волокнами, отриманими з гідратцелюлози або кополімерів гідратцелюлози та поліакрилонітрилу, ніж чистого поліакрилонітрилу, і тим більше, чим нижча кінцева температура термообробки органічних волокон та в середовищі метану, ніж азоту. При цьому фізико-механічні властивості самих вуглецевих волокон мало впливають на аналогічні характеристики полімерних композитів.

2. Тип вуглецевого волокна та природа термостійкого полімеру (окрім м'яких полімерів) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя в режимі надграничних та граничних навантажень при терті без мащення, при цьому коефіцієнт антифрикційності залежить від природи полімерів і мало залежить від типу вуглецевого волокна.

3. Серед ненаповнених термостійких полімерів зносостійкість твердих жорстколанцюгових значно вища, ніж м'яких в режимі надграничних навантажень при терті без мащення, і, найбільша для ароматичного полііміду.

4. Максимальне антифрикційне зміцнення за зносостійкістю при терті без мащення термостійких полімерів під час введення вуглецевих волокон спостерігається для композитів на основі м'яких полімерів (максимальне для політетрафторетилену), а мінімальне – для композитів на основі ароматичних поліімідів, при цьому карбонізовані волокна більш ефективні, ніж графітовані, а вуглецеві волокна на основі гідратцелюлози ефективніші, ніж на основі поліакрилонітрила.

5. Показано, що гетерогенна структура композиту, яка виникає при наповненні термотривких полімерів волокнистими і порошкоподібними твердими речовинами або в процесі гібридизації полімерної матриці, сприяє зниженню зносостійкості матеріалу в умовах граничних навантажень та обмеженого мащення. Розупорядкування кристалічної структури графіту або турбостратної структури вуглецевих волокон призводить до підвищення зносостійкості композиту, що більшою мірою

пов'язане із зниженням теплопровідності, ніж з підвищенням адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів та утворенням впорядкованих граничних шарів і полімерів тертя на полімерних поверхнях.

7. Знайдено, що між інтенсивністю зношування та теплопровідністю існує лінійний зв'язок з підвищенням теплопровідності композиту зношування зростає при обмеженому мащенні та знижуються при терті без мащення.

РОЗДІЛ 9

ХЕМОТРИБОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ПІД ЧАС ТЕРТЯ ПО ТИТАНОВИХ СТОПАХ ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ

Завдяки комплексу високих фізико-механічних властивостей та хімічної стійкості у вузлах тертя, що працюють у хімічно-активних середовищах та в режимах граничних навантажень доцільно застосовувати титан та його стопи. Титан та його стопи відрізняє від інших металів та стопів надвисока корозійна стійкість в океанській воді (за експериментальними даними розраховано, що за 4000 років розчинився би шар титану менше товщини аркуша паперу для письма). Такі властивості дозволяють широко використовувати титан і його стопи у військовій і цивільній авіації та надводних і підводних суднах, ракетній техніці, хемічній, нафтохемічній та загальній промисловості. Проте титанові стопи володіють поганими антифрикційними властивостями, причиною яких висока є здатність до контактного схоплювання під час тертя.

На сьогодні немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану зносостійкості і низького коефіцієнта тертя під час тертя по титану і інших металах. Застосування твердих, пластичних і рідких мастил неефективне.

Актуального значення набувають дослідження пар тертя з полімерним матеріалом в якості складової, здатних працювати у вузлах тертя з мастильними матеріалами та без них. У парі з титаном у таких вузлах тертя, як кульові затвори люків і направляючі приладів або щодільні тертя насосів океанської води та інших спеціальних об'єктів підводних човнів, а також рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або водних розчинах сильних кислот і лугів, можна застосовувати полімерні матеріали. Але через особливості титану і його стопів підбір полімерної складової пари тертя є певним науковим завданням. Це

вимагає створення антифрикційних композиційних полімерних матеріалів для ущільнювальних елементів, які спроможні працювати в умовах високих або граничних навантаж в хімічно-активних середовищах по титанах та їх стопах а також модифікації поверхонь титану і його стопів для надання їм високої зносостійкості.

1.1. Антифрикційні властивості титану та його стопів.

1.1.1. Титан та його стопи: марки, структура і властивості.

Хемічний склад титану технічної чистоти марки ВТ 1-0 (а-стоп): Ті 99,95%, решта елементів менше 0,05% (норма Н< 0,01%).

Хемічний склад титанового стопу ПТ-3В [35-37]: А1= 3,5-5,0%, (середнє значення 4%); У= 1,5-2,5%, (середнє значення 2%); Ті-решта (норма Н<0,015%). Коефіцієнт (β-стабілізації K_{β})=0,13 (цей коефіцієнт показує, наскільки даний стоп близький по складу до стопу критичного складу, і визначається за рівнянням:

$$K_{\beta} = C_1/C_{1кр} + C_2/C_{2кр} + C_3/C_{3кр} + \dots + C_i/C_{икр} + \dots + C_n/C_{нкp} \quad (1.1)$$

де C_1, C_2, C_n - склад різних β-стабілізаторів;

$C_{1кр}, C_{2кр}, \dots, C_{нкp}$ - критичні концентрації, вище яких у відповідних подвійних системах загартовуванням фіксується лише β-фазою з ω-фазою або без неї, а мартенситні перетворення загальмовані (подавлені).

Фізико-механічні і теплофізичні властивості алюмінію, сталі 10Х18Н9Т, титану ВТ 10 та титанового стопу приведені в табл. 1.1.

Титан має переваги [8] перед іншими конструкційними матеріалами: поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості. Титанові стопи за питомою міцністю переважають більшість стопів на основі інших металів за температур від -250 до +550°C, а за корозійною стійкістю вони дорівнюють до стопів благородних металів. Фізичні властивості титану наведені в табл. 1.2.

Відомі [37] дві алотропні модифікації титану. Низькотемпературна α-модифікація, яка існує до 882,5°C, володіє тетрагональною щільнозаповненою ґраткою. Високотемпературна

p-модифікація, стіш; від 882,5°C до температури топлення, має об'ємноцентровану кубічну ґратку. За густиною і питомою теплоємністю титан займає проміжне місце між двома основними конструкційними металами: алюмінієм і залізом. Модулі пружності титана мають невеликі значення, що є суттєвим недоліком, тому що в деяких випадках для одержання досить жорстких конструкцій доводиться застосовувати великі перерізи виробів в порівнянні з тими, які вимагають умови міцності.

Таблиця 1.1

Фізико-механічні і теплофізичні властивості технічних металів і сплавів [35-37, 40]

Властивості	Технічний алюміній	Сталь 10X18H9T	Титан BT1-0	Титановий сплав ПТЗВ
Густина, кг/м ³	2700	8000	4510-4520	-
Температура топлення, °C	660	1400-1425	-	-
Границя міцності при розтягуванні, МПа	140/80	550	343-490	400-550/ 700-900
Границя текучості при розтягуванні, МПа	100/30	200	294-412	-
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	71/71	202	103-108	-
Відносне видовження після розриву, %	6/35	40	30	1
Відносне звуження після розриву, %	60/80	55	60	-
Теплоємність, кДж/кгК	0,93	0,49	0,56	0,53
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	21,7	16,6	8,3	-

Титан - парамагнітний метал [37]. В парамагнітних речовинах магнітна сприйнятливості при нагріванні звичайно зменшується. Титан складає виняток з цього правила: його сприйнятливості істотно збільшується з температурою.

Титан - хемічно активний метал [37]: в електрохемічному ряду металічних елементів він займає місце між берилієм і манганом. Тим не менше в багатьох агресивних середовищах титан

володіє винятково високим опором до корозії, в більшості випадків перевищує корозійну стійкість нержавіючих сталей. Це пояснюється утворенням на поверхні металу щільної захисної плівки з TiO_2 .

Таблиця 1.2

Фізичні властивості деяких металів [35]

Властивість	Алюміній	Титан	Мідь
Температура топлення, °C	660	1668	1083
Температура кипіння, °C	2500	3227	2595
Коефіцієнт термічного розширення $\alpha \cdot 10^6$	23,8	8,5	16,5
Питомий електричний опір $\rho \cdot 10^8$, Ом	2,62	42,1	1,7
Густина, кг/м ³	2770	4500	9070
Часовий опір, МПа	60-80	25,6	22-24
Відносне видовження, %	50	72	50

Титан інтенсивно реагує [37] тільки з чотирма неорганічними кислотами: фторидною, хлоридною, сульфатною та ортофосфатною і трьома органічними кислотами в гарячих концентрованих розчинах: щавелевою, трихлороцтовою, трифтороцтовою. Титан також сильно взаємодіє з галогенами, флуорвмісними сполуками, сумішами флуорвмісних і хлорвмісних солей лужних металів. Титан погано розчиняється в слабких розчинах лугів, але зі збільшенням їх концентрації і підвищенням температури швидкість його розчинення швидко зростає. Титан відзначається надзвичайно високою корозійною стійкістю в морській воді. Корозійну стійкість титану в агресивних середовищах можна підвищити легуванням.

Незважаючи на прекрасну корозійну стійкість титану і його сплавів в морській воді і повну відсутність корозії під напругою гладких зразків, гострий надріз, особливо втомні тріщини, викликають корозійне розтріскування зразків в цих середовищах [37]. Під корозійним розтріскуванням розуміють [37] поширення тріщин, попередньо нанесених на зразок або тих, що виникли при експлуатації, під сумісною дією агресивного середовища і напруг.

Титан при досить високих температурах активно взаємодіє [37] з більшістю речовин, особливо з газами: киснем, азотом, воднем, карбон (II) оксидом, карбон (IV) оксидом, водяною парою, амоніаком і багатьма іншимиречовинами. В розплавленому стані титан реагує зі всіма відомимивогнетривкими матеріалами.

При низьких температурах титан абсорбує [37] надзвичайно велику кількість водню. Абсорбція водню титаном - процес екзотермічний і при постійному парціальному тиску водню його вміст в металі з підвищенням температури зменшується. Основне джерело наводнення при взаємодії титану і його стопів з навколишнім середовищем - пари води. При взаємодії з титаном вони розкладаються з утворенням оксидної плівки на поверхні зразка і водню, який розміщується між газовою фазою і твердим титаном.

Основою виробництва технічного титану і його стопів служить титанова губка, яку одержують магнієтермічним методом. Титанова губка це пориста сіра речовина з насипною масою 1,5-2,0 г/см³ і дуже високою в'язкістю.

Технічний титан поділяють на декілька сортів за вмістом домішок і механічними властивостями. В табл. 1.3 наведені механічні властивості технічно чистого титану.

Зі збільшенням домішок міцнісні властивості титану підвищуються [37], а пластичні падають. Незважаючи на досить високу точку топлення, титан здатний до повзучості вже при кімнатній температурі, при якій повзучість стає помітною при напругах, що складають 60% від межі текучості.

Технічний титан з малим вмістом водню (менше 0,002%) не володіє холодноламкістю, зберігає високу пластичність при температурі рідкого гелію. Опір титану до розриву при цій температурі складає близько 1250 МПа, а видовження 15-20%. Хоч механічні властивості титану при кімнатній температурі досить високі, підвищення температури призводить до різкого падіння міцнісних характеристик. Найкраще поєднання механічних

властивостей спостерігається після випалювання за 650-700°C. Випалювання за температур вищих 700°C викликає збільшення зерна, що призводить до пониження механічних властивостей.

Таблиця 1.3

Середній хемічний склад і механічні властивості прутків з титанових α - і псевдо- α -стопів

Стой	Вміст основних компонентів, %(мас.)		Механічні властивості у випаленому стані			
	Алюміній	Інші	Межа міцности при розтягу, МПа	Відносне видовження, %	Питома ударна в'язкість, МДж/м ²	Межа витривалості при вигині, МПа
BT 1-00	-	-	300-450	25	1,2	160
BT 1-0	-	-	400-550	20	1,0	230
BT 5	5	-	750-950	10	0,5	-
BT 5-1	5	2,5 Sn	800-1000	10	0,4	400
ПТ -7М	2	2,5 Zr	480-680	20	-	-
OT 4-0	1	1,0 Mn	500-650	20	0,7	300
OT 4-1	2	1,5 Mn	600-750	15	0,45	360
BT 4	4	1,5 Mn	850-1050	10	0,35	400
ПТ 3В	4	2V	700-900	11	-	400
BT 20	6	2Zr 1 Mo 1,5 V	950-1100	8	0,45	420

Таблиця 1.4

Характеристика титанових стопів [36]

Марка матеріалу	Структура	Вміст домішок, %
BT 1-00	α	Без домішок
BT1-0	α	Без домішок
TI75A	α	Без домішок
BT6C	$\alpha + \beta$	(5,3-6,5) Al; (3,5-4,5) V
BT22	$\alpha + \beta$	(4,4-5,9) Al; (4,0-5,5) V; (4,0-5,5) Mo; (0,5-2,0) Cr; (0,5-1,5) Fe
IMI318A	$\alpha + \beta$	6Al; 4V
	$\alpha + \beta$	3Al; 2,5V
Ti-5621S	$\alpha + \beta$	6V; 5Al; 2Zr; 1 Mo; 0,2Si
	$\alpha + \beta$	6Al; 6V; 2Sn
Бета-III	β	11Mo; 5Zr; 5Sn
B120VCA	β	13V; 11Cr; 3Al

Сьогодні відома досить велика кількість серійних титанових стопів, які відрізняються за хемічним складом, механічними і технологічними властивостями. В табл. 1.4 наведена характеристика титанових стопів, а в табл. 1.5,1.6 їх фізичні і механічні властивості.

Таблиця 1.5

Фізичні властивості титанових стопів [36]

Марка матеріалу	Густина, кг/м ³	Температурний коефіцієнт лінійного розширення	Теплопровідність, Вт/(мК)	Питомий електричний опір, мкОмм
BT1-0	4,51	8,3	16,3	0,47
BT 6C	4,43	8,4	8,4	1,60
Ti-56218	4,51	9,9	-	-
Бета-III	5,07	8,6	-	-

Найбільш поширені [37] легуючі елементи в титанових стопах: алюміній, ванадій, молібден, марганець, хром, кремній, олово, цирконій, залізо С.Г. Глазунов розділив усі легуючі елементи за впливом на поліморфізм титану на три групи:

1. Перша група представлена α -стабілізаторами - елементами, які підвищують температуру поліморфного перетворення титану. З металів до α -стабілізаторів відносяться алюміній, галій та індій, з неметалів- вуглець, азот і кисень.

2. До другої групи входять β -стабілізатори - елементи, які понижують температуру поліморфного перетворення титану.

3. Третя група представлена легуючими елементами, які мало впливають на температуру поліморфного перетворення титану. Це олово, цирконій, германій, гафній і торій, які називають нейтральними зміцнювачами.

Існує декілька видів класифікації титанових стопів. Одна з них, запропонована С. Г. Глазуновим, основана на структурі, яка формується при випалюванні по промислових режимах. Вона включає:

1. α -стопи, структура яких представлена α -фазою.
2. Псевдо α -стопи, структура яких представлена α -фазою і

невеликою кількістю α -фази або інтерметалідів.

3. $(\alpha+\beta)$ -стопи, структура яких представлена α - і β -фазами; стопи цього типу також можуть містити інтерметаліди.

4. Псевдо β -стопи, структура яких представлена α -фазою і великою кількістю β -фази; в цих стопах загартуванням або нормалізацією з β - області можна легко отримати однофазну β -структуру.

5. β -стопи, структура яких представлена термічно стабільною β -фазою.

Таблиця 1.6

Механічні властивості листових титанових стопів

Марка матеріалу	Термообробка	Температура К	Модуль пружності при розтягу, МПа	Межа міцності при розтягу, МПа	Відносне видовження після розриву, %	Питома ударна в'язкість, Дж/м ²	Межа витривалості при виниگی, МПа
BT 1-0	В	293	103-108	343-490	30	12	230
		473	103-108	206-245	22-26	-	-
		573	103-108	196-206	20	-	-
		673	103-108	177-186	15-23	-	-
BT 1-00	В	293	103-108	294-441	30	15	16
Ti75A	В	293	103-108	549	20	-	-
BT 6С	В	293	120	950-1150	10-13	3	530-560
		673	94	820	9	-	420
BT 22	З., С.	293	115	1400	-	-	-
IM318A	З., С.	293	119	1195	9	-	460
		573	91	914	7	-	-
Ti-5621S	Г., С.	293	116	-	-	-	-
Бета-III	Г., С.	293	106	-	-	-	-
B120VCA	З., С.	293	148	1300-1600	4-8	-	-

Г.- гомогенізація, З. - загартування, В.- випалювання, С.- старіння.

6. Стопи на основі інтерметалідів.

Титанові α -стопи, крім алюмінію легують нейтральними зміцнювачами (оловом і цирконієм). Стопи цього класу відрізняються підвищеною міцністю і жаростійкістю, високою термічною стабільністю, відсутністю холодноламкості. Досить цінною властивістю α -стопів титану є їх хороша зварюваність; ці

стопи навіть при значному вмісті алюмінію однофазні, тому не виникає крихкості в шві та навколошовній зоні. До недоліків α -стопів належить їх порівняно невисока міцність, стопи цього класу термічно не зміцнюються.

При кімнатній температурі псевдо α стопи відрізняються більш високою технологічною пластичністю порівняно з α -стопами, в зв'язку з позитивним впливом β -фази на здатність метала до пластичної деформації, що обумовлено кубічною структурою β -фази. Псевдо α -стопи відрізняються високою термічною стабільністю, доброю зварюваністю. В зв'язку з високою технологічною пластичністю псевдо α -стопи виявились особливо придатними для виробництва листових півфабрикатів і виробів з них. Істотний недолік псевдо α -стопів - їх висока здатність до водневої крихкості. Найбільш сприятливим поєднанням всіх властивостей вирізняються $(\alpha+\beta)$ -стопи. Ці стопи характеризуються кращою технологічною пластичністю у випаленому стані порівняно з α -стопами, високою міцністю, здатністю до термічного зміцнення загартуванням і старінням.

До переваг псевдо β -стопів відносяться: висока технологічна пластичність в загартованому стані, великий ефект термічного зміцнення, мала здатність до водневої крихкості. Недоліками псевдо β -стопів є: невисока термічна стабільність, незадовільна зварюваність, порівняно висока густина, великий розкид механічних властивостей.

Титанові β -стопи з термодинамічно стійкою β -фазою утворюються при таких високих концентраціях компонентів, що титанові стопи втрачають основну їх здатність, а саме малу густину. Тому вони не одержали широкого промислового застосування.

Титан і його стопи перспективні для застосування в багатьох областях сучасної техніки. Титанові стопи широко застосовують в авіаційній техніці. При проектуванні літаючих апаратів прагнуть одержати найлегшу конструкцію в поєднанні з необхідною

міцністю. Завдяки високій корозійній стійкості в морській воді титан і його стопи знаходять застосування всуднобудуванні для виготовлення обшивки морських суден, підводних човнів, торпед. Титанові стопи перспективні для використання в багатьох інших застосуваннях, але їх поширення в техніці обмежене через високу вартість і дефіцитність титану.

1.1.2. Особливості тертя титанових стопів у незміцненому стані

Особливістю титану і його стопів під час тертя є висока здатність до контактного схоплювання, що робить небезпечним його застосування у вузлах тертя механізмів і машин, так як може відбутися заклинювання деталей вузла тертя [21, 33, 55, 56, 92]. Середнє значення статистичного коефіцієнта сухого тертя для пари титан-титан [31] дорівнює 0,61, а динамічного - 0,47-0,49 при швидкості ковзання 0,01 м/с. Легування титану різними α і β стабілізаторами, термообробка $\alpha+\beta$ і β - стопів мало змінюють опір до схоплювання в умовах тертя [41, 73] пари "титан-титан". Поява початку схоплювання поверхонь, що контактують під час тертя, залежить від таких чинників, як питоме навантаження, швидкість ковзання, шорсткість поверхні, природа навколишнього середовища чи присутність мастила та ін. При інших рівних умовах значення питомого навантаження схоплювання сильно залежить від шляху тертя, зменшуючись з його збільшенням. Відомо, що процеси схоплювання металів під час тертя виникають у широкому діапазоні навантажень в основному під час сухого тертя, тоді як для титанових стопів схоплювання спостерігається як під час сухого тертя, так і при змащенні поверхні [45, 56].

Титан надзвичайно чутливий до домішок [9, 55]: соті частки масового відсотка домішок підвищують міцнісні і понижують пластичні властивості. Постійні домішки титану поділяються на дві групи: елементи, що утворюють з титаном тверді розчини включення (O_2 , N_2 , C і H_2), і елементи, що утворюють з ним тверді розчини заміщення (залізо і інші домішки). Елементи включення здійснюють значно більший вплив на механічні властивості

титану, ніж елементи заміщення. Тому слід відмітити легування як один із способів зміни властивостей поверхні титану.

Стан поверхні титану визначає його експлуатаційні властивості: час припрацювання, зносостійкість, опір до схоплювання та абразивного дряпання, нестабільність розмірів.

Застосування раціонального способу обробки деталей, зокрема чистової обробки тиском (обкатування і вібраційне обкатування), можна понизити знос в середньому на 45-55%, коефіцієнт тертя на 10-15% і підвищити опір поверхонь титанових стопів до схоплювання на 43% [21]. Вважають [33], що межа текучості та коефіцієнт деформаційного зміцнення титану зі зменшенням температури зростають, що робить його перспективним для низькотемпературного застосування.

Для титанових стопів в умовах контакту ювенільних поверхонь існує [19] діапазон зміни зовнішніх параметрів, в якому руйнування поверхні тертя відбувається за механізмом м'якого зношування. Умовою переходу [19] до такого зношування під час тертя титанових стопів у вакуумі є фрикційне зміцнення їх робочих поверхонь в результаті фазових перетворень з утворенням вторинного мартенситу. Критичні значення зовнішніх параметрів, які обмежують ділянку м'якого зношування, визначаються, з одного боку, температурою в зоні контакту, необхідною для $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення в процесі тертя, а з іншого — Градієнтом температур в активному шарі, що забезпечує досить швидкий відвід тепла із зони контакту для того, щоб зворотне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення відбувалося за мартенситним механізмом, і виключало фрикційне відпускання вторинного мартенситу.

Ефективний вплив як на коефіцієнт тертя, так і на інші показники антифрикційних властивостей поверхонь, має хіміко-термічна обробка титанових стопів [32, 44]. Якщо прийняти значення коефіцієнту тертя стопу ВТ 1 без хіміко-термічної обробки за 100%, то значення коефіцієнту тертя буде відповідати 66,5% при оксидуванні зразків у повітряному середовищі, 45,4%

при азотуванні зразків, 35,7% при насиченні поверхневого шару металу феромарганцем і 33,3% при вакуумному оксидуванні.

Електролітичне сульфидування металів з титанових стопів приводить до незначного збільшення опору поверхонь до схоплювання на 10,3%, а коефіцієнт тертя понижується на 12% [32]. Значне підвищення опору титанових стопів до схоплювання (в 2,2 рази) забезпечує електролітичне сульфидування другого елемента пари тертя [21]. Найбільш ефективно впливає на коефіцієнт тертя титанових стопів комплексна обробка, наприклад, чистова обробка тиском з наступним вакуумним оксидуванням. Дослідженнями [21, 32] встановлено, що при такій обробці можна понизити коефіцієнт тертя титанових стопів з 0,5 (під час тертя без змащування) до значень 0,05-0,09, а опір до схоплювання підвищити в 5,3 рази. Природа суміжної поверхні і її стан здійснює значний вплив на тертя титану.

Застосування багатошарового титан - алмазного покриття типу $(Ti - C)_x$ зменшує коефіцієнт тертя в 1,5 рази. Це пояснюється процесами графітизації, що відбуваються в парі тертя, причому триботехнічні властивості таких покриттів залежать від числа шарів і товщини прошарків титану. Зношування контртіла також визначається [74] процесами графітизації. Зі збільшенням навантаження спостерігається зменшення зношування та коефіцієнта тертя контртіла.

Під час тертя титану по поверхнях однакової з ним твердості коефіцієнт тертя спочатку невисокий, а через деякий час збільшується до величини коефіцієнта, що дорівнює тертю пари титан-титан, що пояснюється налипанням титану на суміжну поверхню. Під час тертя титану по поверхні відносно м'яких металів (мідь, спижі, мосяжі, алюміній та його стопи) коефіцієнт тертя коливається від 0,4 до 0,6, але і в цьому випадку титан налипає на контртіло, викликаючи задири у вигляді абразивних подряпин. Виняток складають стоп срібла з 10% міді і бабіт, але останній кородує в океанській воді. Коефіцієнт тертя титану по

спижу дорівнює 0,15-0,20 [21, 26], титану по мосяжу - 0,11-0,18 [20], титану по сталі 2Х13 - 0,23 [1, 20],

титану по вуглеграфітових матеріалах - 0,05-0,52 [20]. Але при великих навантаженнях мосяж і спиж в парі з титаном виявляються не працездатними. Під час тертя титану по титану коефіцієнт тертя зменшується зі зменшенням питомого тиску [1]. Титан під час тертя легко приварюється (холодне схоплювання) і значні частки титану переносяться на суміжну поверхню металу [31]. Це явище пояснюють [26] малою товщиною оксидної плівки, що утворюється на титановій поверхні під час взаємодії з киснем повітря. Таким чином, причиною поганих антифрикційних властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання під час тертя.

1.1.3. Відомі методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан - титан

Методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан- титан можна поділити таким чином:

а) поверхневі покриття і дифузійні плівки; б) застосування спеціальних видів мастил. ***Поверхневі покриття і дифузійні плівки.***

1. Йодування. Титан дегазують у вакуумі при 1470 К, потім проводять охолодження підведенням парів I₂ при 10 мм рт. ст. За 293 К утворюється сполука



При такій модифікації титану коефіцієнт тертя дорівнює 0,2, а плівкадієздатна до 670 К [29, 43].

2. Оксидування. Титан оксидують за 970-1070 К з утворенням зареакцією



титан (IV) оксиду. Таке покриття працездатне до 1070 К [72].

Оксидування за 850 - 890 К [50] приводить до утворення поверхневого шару, що містить не менше 50% оксиду титану зі

структурою рутилу і знаходиться в дифузійній зоні у вигляді твердого розчину.

Недоліком **ЦЬОГО** методу є крихкість **ПЛІВКИ** TiO_2 і твердого розчину Og в $\alpha\text{-Ti}$. Значна розчинність кисню в α -титані і відносно велика швидкість дифузії сприяє крихкості поверхневих шарів.

Нанесення газотермічного комплексного покриття $\text{TiO}_2\text{-NiTi}$ дозволяє підвищити зносостійкість титану до рівня загартованої сталі 45. Проте недоліком цього покриття є його термовтомне викришування.

Одержано покриття [5] методом мікродугового оксидування. Встановлено [5], що діоксид титану, модифікований сполуками молібдену, алюмінію, фосфору, що входить до складу покриття, володіє більшою пластичністю порівняно з кристалічною фазою, відіграє роль сухого мастила і забезпечує зменшення коефіцієнта тертя до 0,06 - 0,16 і задирів. Таке антифрикційне покриття дозволяє відмовитися від традиційних мастил і може застосовуватися для захисту від контактного схоплювання

3. Карбонізація. Цей процес проводять як у твердій, так і в газовій фазі:

а) карбонізацію проводять вуглецем за 1223 К 4 год. Зміцнення поверхні титану при такому методі досягається за рахунок кисню. Зовнішня частина зміцненого шару стає пориста, має підвищену крихкість і уявляє собою плівку окалини TiO_2 з звкрапленнями TiC ;

б) для запобігання дії кисню карбонізацію проводять у вакуумі. На поверхні утворюється карбід титану товщиною 0,01 мм;

в) карбонізацію проводять при 1223 К в присутності карбон (IV) оксиду. Тоді процес іде за схемою:



У даному випадку товщина плівки карбіду дещо більша і дорівнює 0,2-0,6 мм.

Зміцнення поверхні титану та його стопів можна проводити [79] шляхом введення дисперсних частинок SiC в оплавлену лазерним променем поверхню металу. SiC частково розчиняється в металі з утворенням тонких дендритів TiC. Встановлено [76] збагачення матричного стопу вуглецем і підвищення твердості до 600 - 650 НУ.

4. Гальванічні і фізико-хімічні покриття поверхні титану [18] з метою запобігання твердому зварюванню і задирам є недостатньо ефективними, оскільки вони швидко зношуються, що виводить з ладу вузол тертя. Використовуючи різні мастила у вузлах тертя титану по титану [31] можна зменшити коефіцієнт тертя до величини 0,18. Досліджені антифрикційні властивості композиційного матеріалу на основі поліаміду П- 610 маслянисту по спижу, сталі і титану в океанській воді [25]. Встановлено, що коефіцієнт тертя зменшується в ряду: титан>сталь>спиж (у всіх випробуваннях знос маслянисту був менший, ніж знос металів).

5. Борування. Борування [65] проводять шляхом електролізу розплаву бури, на поверхні утворюється шар розчину O_2 в α -Ti.

При використанні ванни $2B_2O_3 + CaO + CaF_2$ на поверхні утворюється шар TiC+ TiB₂.

6. Сульфідкування [32] - хімічна взаємодія титану з розплавом. На поверхні утворюються сульфіди титану і оксидів. Товщина покриття 10 - 20 мкм. Умови застосування: питоме навантаження 10 - 15 МПа; швидкість ковзання 10 м/с.

7. Азотування [81, 82, 84, 88].

а) при азотуванні титану в амоніаку утворюється плівка TiN досить тверда, але поглинання H_2 титаном є недоліком такого методу зміцнення поверхні;

б) при азотуванні титану в азоті за 1123 К 24 години на поверхні утворюється плівка TiN товщиною 10 мкм, далі від поверхні розміщений твердий розчин N_2 в α -Ti

Імплантація N в титан і стоп Ti-6Al-4V супроводжується утворенням TiN_x , [84].

Покриття TiN, осаджене методом конденсації з йонним бомбардуванням (КІБ) [61] приводить до збільшення твердості поверхні і відповідає максимуму зносостійкості під час тертяковзання без мащення, що характерне для штампів холодного деформування.

Роботи [61, 88, 92] присвячені дослідженню властивостей покриття TiN, одержаного плазмодуговим синтезом. Наявність такого покриття, одержаного дуговою йонною металізацією [88] приводить до зменшення швидкості зношування при збільшенні нормального навантаження. В [92] запропоновано метод ІРАР, який являє собою комбінацію плазмової дифузії і ґрунтується на плазмовому способі хімічного парофазного осадження. Енергетична ділянка методу лежить між звичайною плазмовою обробкою та йонним опроміненням. Поверхнєве отверднення відбувається дифузією азоту при низьких температурах.

На антифрикційні властивості плівок TiN впливає [91] товщина покриття, шорсткість поверхні та природа контактуючого контртіла. Зі збільшенням товщини плівки та шорсткості поверхні інтенсивність зношування зростає.

8. Покриття титану металами Ni, Cr, Co, Fe, Ag, Si, Pb, Sn, Au, Cd [57].

Для збільшення довговічності твердих мастил на титані необхідно закрити його адсорбційне поле проміжним шаром, який міцно схоплений з основним металом. Хімічне нікелювання або металізація титану молібденом дозволяє одержувати міцно схоплені плівки нікелю або молібдену. Очевидно [51], молібден і нікель закриваючи адсорбційне поле титану, збільшують його адгезійну здатність.

9. Покриття поверхні титану за допомогою ПВХ, БФ-2 [58], MoS_2 .

Останній разом зі смолою покращує застосування твердих мастил [59]

10. Нанесення на титан найлонових покриттів, але вони швидкозношуються.

Дифузійні покриття, які відрізняються високою густиною, міцністю

зв'язку з основою, рівномірністю за товщиною, мають недоліки:

- 1) висока температура нагріву оброблених поверхонь (970 - 1270 К), що може привести до деформації виробів, на які наноситься покриття;
- 2) змінні за глибиною фізико-механічні властивості покриттів;
- 3) невелика глибина дифузійного шару (не більше 100 мкм), що обмежує застосування наступної механічної обробки;
- 4) зниження механічних характеристик основного металу.

Лазерне зміцнення. Питання підвищення зносостійкості шляхом зміцнення їх поверхні за допомогою лазерного випромінювання в літературі висвітлене мало. Принципова можливість підвищення зносостійкості робочих поверхонь вузлів тертя лазерним зміцненням показана в роботах [12, 24]. Зміцнення поверхневих шарів проводили в середовищі повітря з енергією в імпульсі від 2,0 до 10 Дж, тривалістю імпульсу 5 мс при діаметрі променя 1 мм. Встановлено [28], що зносостійкість титанового стопу OT4-0 з лазерним зміцненням поверхні збільшується під час контакту без мащення і особливо при застосуванні мастил за рахунок збільшення твердості та утворення модифікованої структури. Лазерне зміцнення титанових стопів інших марок [10] незначно зменшило величину зносу.

В роботі [10] запропоновано підвищення зносостійкості титанових стопів за рахунок лазерного легування поверхні вуглецем. При збільшенні навантаження в межах 0,5 - 20 МПа в умовах мащення знос залишається мінімальним незалежно від

товщини покриття. Проте при цьому дещо погіршуються міцнісні характеристики стопів.

Йонна імплантація. Перспективним методом підвищення зносостійкості поверхні титану та його стопів є йонна імплантація хімічних активних елементів [11,23, 84, 93]. Одним з найбільш ефективних механізмів зміцнення поверхонь системи Me-Ti (де Me —Al, Mo, Ni, Au) при імплантації є утворення дрібнодисперсних нітридів [10, 84]. Йонна імплантація нітрогеном по-різному впливає на мікротвердість досліджених систем. Позитивний вплив йонного легування нітрогеном на фрикційні характеристики пов'язаний зі зміцненням і зменшенням величини адгезійної взаємодії контактуючих матеріалів.

Електрохімічні методи. Запропоновано електроліти для мікродугового оксидування [27] та електрохімічного травлення [49] титану та його стопів. З метою підвищення зносостійкості перший містить алюмінат натрію, персульфат амонію, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ та сульфат гідразину, а інший - хлорид амонію, формамід та диметилацетамід.

Ефективних мастил для пари титан-титан і для всіх інших пар з титановою складовою на сьогодні не запропоновано:

1) коефіцієнт тертя титану по титану при мащенні мінеральними оливамидорівнює 0,49;

2) при використанні оксидецилового спирту, олеїнової кислоти, октадецилхлориду, бутилстеарату, н-гекадециламіну, пальмітинової кислоти в цетані коефіцієнт тертя коливається в межах 0,4-0,48;

при використанні пластичних вуглеводневих мастил коефіцієнт тертя становить 0,49;

3) інколи використовують такі мастила: розчини NaOH у воді, I_2 в спирті, розчини гідросульфїту у воді, KNO_2 г у воді, а також поліетиленгліколь (з в'язкістю 1000 сСт), поліпропіленгліколь (1020 сСт), силіконові рідини (200-1000 сСт) і навіть концентровані розчини цукру, патоки, меду [59]. Коефіцієнт тертя при такому

змащуванні коливається в межах 0,26-0,43;

4) при використанні галогенованих вуглеводнів ефект досягається тоді, коли всі атоми карбону в ланцюзі галогеновані [59]. В таких рідких мастилах як [31] цетан, LB 285, DOW 200 коефіцієнт тертя залишається значним 0,46;

5) використання йоду як компоненту мастила [60] знижує коефіцієнт тертя майже у 2 рази (сполука I₂ з н-бутилбенzenом). Вже при навантаженні 0,4 МПа і швидкості ковзання $1,16 \cdot 10^{-4}$ м/с непридатними як мастила стають мінеральні оливи і синтетичні рідини, а фторвуглецеві рідини працюють нестійко; при використанні комплексної сполуки I₂ з н-бутилбенzenом коефіцієнт тертя зменшується в 2,5 рази в порівнянні з мінеральним маслом SAE-10, що пояснюється утворенням TiI₂, що має лускову структуру і є твердим мастилом, що аналогічне до графіту [68];

6) фталоціанін та купрум фталоціанін як тверді мастила утворюють за 588-1088 К з титаном сіль фталоціаніну, в цьому випадку коефіцієнт тертя дорівнює 0,1; в якості мастила можливо використання суміші рицинової оливи, і порошоків бентоніту і політетрафторетилену “тефлон”;

7) мащення трансформаторною оливою, метилхлорфенілсилоксаном ХС- 2-1, флуорхлорфенілсилоксаном ФХС-2 при швидкості ковзання $6 \cdot 10^{-4}$ м/с коефіцієнт тертя дорівнює 0,4-0,43 [77].

В якості присадки до мастила для режиму надвисоких навантажень запропоновано [80] плюмбум нафтенат.

Неефективність більшості мастил для титану можна пояснити слабкістю силового поля поверхні титану і низькою адсорбційною здатністю. Внаслідок цього, навіть для мастил з активними групами, не утворюється міцний граничний шар і мастило при навантаженні і терті видаляється з поверхні. Тільки застосування йодованих мастил дещо знижує коефіцієнт тертя, оскільки між йодом і поверхнею титану відбувається хімічна реакція [85], внаслідок якої на поверхні утворюються ефективні проміжні шари.

Можливість протікання такої реакції підтверджується позитивним значенням ЕРС для цього процесу. Ефективність йодованих мастил при обробці титану у пониженні коефіцієнта тертя титанових пар підтверджується в роботах [78, 87,94]

Таким чином, на сьогодні немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану під час тертя по титану і інших металах зносостійкості і низького коефіцієнта тертя, крім того більшість твердих, пластичних і рідких мастил неефективна (деякий ефект дають хлорфлуорвуглеводні і хлоровані вуглеводні, найбільший ефект одержаний при використанні в якості рідких мастил I2 і його сполук).

1.2. Фізико-механічні властивості політетрафторетилену

1.2.1. Структура політетрафторетилену

Молекула ПТФЕ в кристалічному стані має форму спіралі. Такої форми молекула набуває в зв'язку з тим, що атоми флуору мають великий Ван-дер-ваальсовий радіус і при плоскій зигзагоподібній конформації не вкладаються на довжині 0,254 нм, що відповідає відстані між двома атомами вуглецю, які розділені третім атомом. Поворот кожного зв'язку С - С від плоского розміщення приблизно на 17° збільшує цю відстань до 0,27 нм, а це близьке до подвійного Ван-дер-ваальсового радіусу фтору 0,28 нм. Кут між зв'язками С - С складає 116° [47,68].

Завдяки закручуванню карбонового ланцюга і великому Ван-дер-ваальсовому радіусу флуору молекула ПТФЕ утворює майже ідеальний циліндр зі щільною зовнішньою оболонкою з атомів флуору. Саме такою будовою молекули пояснюється унікальна хімічна стійкість та багато інших властивостей ПТФЕ. Жорстка стержнева конфігурація молекули обумовлює дуже низький коефіцієнт тертя, холодотекучість, високу пластичність ПТФЕ за низьких температур [68].

1.2.2. Фізико-механічні властивості політетрафторетилену

Фізичні властивості [75]. Політетрафторетилен - полімер тетрафторетилену, пухкий волокнистий порошок, що утворює при

пресуванні щільні таблетки, які спікаються за 360 - 380°C в суцільну безпористу масу білого чи сіруватого кольору зі слизькою поверхнею

ПТФЕ - кристалічний полімер з температурою топлення 327°C і температурою силування близько - 120°C.

При нагріванні навіть вище температури розкладу (415°C) ПТФЕ не переходить у в'язко-текучий стан. Тому він не може перероблятися звичайними для термопластів способами - литтям під тиском та екструзією. Переробка ПТФЕ відбувається методом спікання попередньо відпресованих таблеток за 360 - 380°C. В залежності від швидкості охолодження (до температури нижче 250°C) після спікання можна одержати вироби з різним ступенем кристалічності. При звичайній температурі експлуатації ступінь кристалічності рівний 50 - 70%.

Фізико-механічні властивості [75]. В табл. 1.7 - 1.8 наведені основні показники фізико-механічних властивостей ПТФЕ.

Межа текучості, тобто напруження, при якому виникають значні залишкові деформації, залежить від ступеня кристалічності, швидкості розтягу і особливо від температури. При середньому ступені кристалічності 65% і швидкості розтягу 100 мм/хв. залежність межі текучості σ_T від абсолютної температури T (в К) в межах температур від 292 до 573 К виражається наступною формулою:

$$\lg \sigma_T = 0,563166 + 483,64/T \quad (1.6)$$

При конструюванні виробів, в яких деталі з ПТФЕ повинні довго витримувати великі навантаження, потрібно враховувати явище повзучості. Деформацію при тривалій дії навантаження можна вирахувати за формулою:

$$\lg \gamma_t = \lg \gamma_1 + a \lg t \quad (1.7)$$

де $\lg \gamma_t$ - деформація за t діб, %;

$\lg \gamma_1$ - деформація за 1 добу, %;

t - час, доби;

a - коефіцієнт, який в основному залежить від температури та меншою мірою від навантаження, якщо воно не перевищує 40 - 50% межі текучості.

Таблиця 1.7

Фізико-механічні властивості ПТФЕ

Межа міцності, МПа при розтягуванні незагартованого зразка загартованого зразка при статичному вигині	14-25 16-31,5 11-14
Модуль пружності при вигині, МПа за -60°C за +20°C	1320-2780 470-850
Питома ударна в'язкість, кГ см/см ²	100
Відносне видовження при розриві, %	250-500
Залишкове видовження, %	250-350
Твердість за Бринеллем, МПа	30-40

Таблиця 1.8

Залежність деформації ПТФЕ при стиску від температури

Деформація, %	Навантаження (в МПа), яке викликає деформацію при температурах, °C						
	-50	0	25	50	100	150	200
1	20,3	15,7	6,2	4,9	3,1	1,75	1,1
2	30,4	21,0	9,2	6,6	3,9	2,7	2,0
3	35,0	23,6	10,5	7,7	4,8	3,3	2,7
4	37,4	25,1	12,0	8,5	5,9	3,9	3,1
5	39,0	26,2	12,7	9,2	6,2	4,4	3,5

Хімічні властивості [75]. ПТФЕ є найстійкішим з усіх відомих матеріалів - пластмас, металів, емалей, стопів і т.п. На нього не діють кислоти, окисники, луки, розчинники. ПТФЕ не витримує дії тільки розплавлених лужних металів та їх комплексних сполук з амоніаком, нафталіном, піридином, а також трифтористого хлору та елементарного флуору при підвищених температурах. При температурі більше 327°C ПТФЕ слабо набрякає в рідких флуоркарбонівих сполуках.

ПТФЕ не змочується водою при короткочасному зануренні. В солений воді на поверхні ПТФЕ через 15 - 20 діб відкладається плівка солей, яка змивається дистильованою водою.

Поверхневі властивості [68]. Поверхнева енергія ПТФЕ - одна з найнижчих для всіх відомих твердих тіл. Це пояснюється будовою молекул ПТФЕ, а також низькою міжмолекулярною взаємодією і визначає такі властивості полімеру, як змочуваність та адгезійну здатність. Змочуваність ПТФЕ водою та органічними рідинами дуже низька. Відома низька адгезійна здатність ПТФЕ до будь-яких матеріалів. Слабкі адгезійні сили пояснюються малою поверхневою енергією та поганою змочуваністю полімеру. Адгезія до ПТФЕ може бути збільшена шляхом обробки поверхні виробів або розчинами чи дисперсіями натрію, або тліючим розрядом.

Термічні властивості. ПТФЕ є одним з найбільш термостійких полімерів. За 200 - 425°C кількість газів, що виділяється, така мала, що повністю ідентифікувати їх не вдається. За 300°C втрати маси складають 0,0002%/год., нагрівання до 390°C не дає великих втрат маси протягом багатьох годин. Помітні зміни спостерігаються за 425°C (0,1%/год). Вище 425°C ПТФЕ починає швидко розкладатися; за 500°C і вище - розпадається у вакуумі з одержанням чистого ТФЕ [68].

В табл. 1.9-1.10 наведені основні термічні властивості ПТФЕ.

В деяких випадках зручніше користуватися середніми значеннями коефіцієнтів термічного лінійного розширення у певних інтервалах температур. В зразках із ПТФЕ часто виникають внутрішні напруги, які при нагріванні виробу викликають необоротні зміни його розмірів.

Антифрикційні властивості [75]. Коефіцієнт тертя ПТФЕ по сталі та ПТФЕ без мащення залежить від навантаження та температури. Залежність коефіцієнта тертя μ від навантаження виражається формулою:

$$\mu = 0,178 W^{-0,5} \quad (1.8)$$

де W - навантаження.

Практично при питомих навантаженнях 2 - 3 МПа μ складає величину 0,1; при 15 - 30 МПа - близько 0,02. При наявності мастила коефіцієнт тертя зменшується приблизно в 2 рази.

Електричні властивості [75]. ПТФЕ є одним з найкращих відомих діелектриків. Питомий електричний поверхневий опір складає 10^{17} Ом, питомий електричний об'ємний опір $10^{17} - 10^{20}$ Ом·см, діелектрична проникність при 60 Гц - 1,9-2,2, при 10^{10} Гц - 2,0.

Таблиця 1.9

Термічні властивості ПТФЕ

Температура, °С топлення	327
силування	-120
розкладу	>415
найбільшої швидкості кристалізації	310-315
Питома теплоємність, кал/(г·°С)	0,25
Коефіцієнт теплопровідності, ккал/(м год °С)	0,21
Робоча температура, °С мінімальна	-269
максимальна	260

Таблиця 1.10

Залежність коефіцієнту термічного лінійного розширення ПТФЕ від температури

Температура, °С	Коефіцієнт термічного лінійного розширення, град ⁻¹	Температура, °С	Коефіцієнт термічного лінійного розширення, град ⁻¹
Від -60 до -10	$8 \cdot 10^{-5}$	110-120	$11 \cdot 10^{-5} - 15 \cdot 10^{-5}$
Від -10 до +20	$8 \cdot 10^{-5} - 25 \cdot 10^{-5}$	120-200	$15 \cdot 10^{-5}$
20-50	$25 \cdot 10^{-5} - 11 \cdot 10^{-5}$	200-210	$15 \cdot 10^{-5} - 21 \cdot 10^{-5}$
50-110	$11 \cdot 10^{-5}$	210 - 280	$21 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 1.11

Залежність середнього коефіцієнту термічного лінійного розширення і розмірів виробів від температури

Інтервал температур, °С	Середній коефіцієнт термічного лінійного розширення, град'1ТO' 5	Зміна розмірів виробу, % від розміру за 25°С	Інтервал температур, °С	Середній коефіцієнт термічного лінійного розширення, град'1ТO' 5	Зміна розмірів виробу, % від розміру за 25Т
Від -190 до +25	8,6	-1,85	25 -100	12,4	+0,93
Від -150 до +25	9,6	-1,68	25 -150	13,5	+1,59
Від -100 до +25	11,2	-1,40	25 -200	15,1	+2,64
Від -50 до +25	13,5	-1,01	25 -250	17,4	+3,92
0 -25	20,0	-0,50	25 -300	21,8	+5,99
25 -50	12,4	+0,31			

Дані про залежність коефіцієнту термічного лінійного розширення від температури відносяться до зразків, в яких повністю відсутні внутрішні напруги (табл. 1.11).

Залежність діелектричної проникності від густини полімеру виражається формулою:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2kd}{1 - kd} \quad (1.9)$$

де $k = 0,119$; d - густина.

Порівняльні властивості політетрафторетилену та термотривких полімерів наведені в табл. 1.12.

1.3. Вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів на основі ПТФЕ

1.3.1. Механізм тертя та структура композиційних матеріалів на основі політерафторетилену

Відомо, що ПТФЕ - термотривкий полімерний матеріал із самозмащувальними властивостями. Встановлені [4, 7, 16, 38] деякі

особливості тертя та зношування композиційних матеріалів на його основі. Під час тертя ненаповненого полімеру разом з термоокиснювальною деструкцією відбувається суттєва структурна перебудова, пов'язана з топленням поверхневого шару з наступною його кристалізацією в момент видалення матеріалу із зони тертя. В роботі [2] вказано, що внаслідок структурно-кінематичних особливостей молекули ПТФЕ крутильні коливання її сегментів можуть відбуватися узгоджено, супроводжуючись розкручуванням ланцюгів або зміною напрямів спіралей.

Такі конформаційні перебудови пов'язані з інтенсивним обертанням навколо поздовжніх осей, значними видовженнями і трансляційними зміщеннями молекулярних ланцюгів. Запропонована [2] конформаційно-рухлива модель поверхні тертя ПТФЕ і поворотно-ізомерний механізм міжламельярного ковзання, які пояснюють малу адгезію та антифрикційні властивості, а також їх анізотропію у флуорполімерах. Результати [38, 62] вказують і на специфічність залежності фрикційних характеристик ПТФЕ від температури в зоні контакту (зменшення інтенсивності зношування зі збільшенням температури до 363 К), що також може стати обґрунтуванням його здатності до самозмащування і високої антифрикційності.

Введення в ПТФЕ матрицю наповнювача, як правило, збільшує генерацію теплової енергії в зоні тертя. Процес зношування [46] цього полімеру та його композитів під час тертя по металічних суміжних поверхнях визначається макроциклами “теплове розширення - знос” теплонавантаженош приповерхневого шару, які періодично повторюються.

Так, введення в якості наповнювача графіту викликає [70, 90] зміну мікродфектів композиту, що пов'язано зі збільшенням кристалічності полімерної матриці при збільшенні об'ємного вмісту наповнювача.

Таблиця 1.12

Порівняльні властивості політетрафторетилену та традиційних термопластів за 20⁰С [8, 67, 69,72]

Показник	ПТФЕ	Фенілон-С2	ПЕВТ	ПЕНТ	ПП
Температура крижкості, °С	-120	-80	- 120...-80	- 100...-150	- 5...-15
Температура топлення, °С	327	280-290*	105-108	120-125	160-170
Густина, кг/м ³	2100-2200	1330	918-930	949-955	900-910
Розривна напруга, МПа при розтягуванні при згині при зрізі	14-35 19	120-140 220-240 120	10-17 12-17 14-17	22-30 20-35	25-40
Модуль пружності, МПа при розтягуванні при згині при стисненні при зсуві	470-850 700 270	3000-3200	120-260	650-750	670-1190
Границя текучості, МПа при стиску при розтягуванні	10-19***	210-230	9-16	22-27	25-35
Відносне видовження при розриві, %	250-500	6-20	500-600	300-800	200-800
Ударна в'язкість, кДж/м ²	>100	40-50	-	2-12	33-80**
Твердість за Бринеллем, МПа	30-40	300-320	14-25	45-58	60-65
Теплоємність кДж/(кг К)	-	-	1,89-2,51	1,89-2,1	1,93
Теплостійкість за Віка, °С	-	290	80-90		160
Термічний коефіцієнт лінійного розширення, К ⁻¹ 10 ⁻⁴	1,1-2,5	-	2,2-5,5	2,1-5,5	1,1
Лінійний коефіцієнт термічного усаджування, %	-	-	5-0,5	-	-
Питомий об'ємний електричний опір, Омсм	10,7-10	-	1017	1017	1016-1017
Діелектрична проникливість при 10 ⁶ , Гц	2,0		2,2-2,3	2,1-2,4	2,2

Це ж явище відбувається і при наповненні полімеру ВВ [17]. Присутність в полімерній матриці ПТФЕ наповнювача (ВВ або графіту) та його модифікація [77] змінює фазовий склад, параметри надмолекулярної структури і формування міжфазнош шару полімеру [77], а також зменшує ступінь деформації

поверхневого шару і розширює ділянку пружної та пружно-пластичної деформації при фрикційному контакті з металічним контртілом [14]. При цьому на суміжній поверхні відбувається утворення переносної плівки композиту, що зменшує [30] інтенсивність зношування. Використанням наповнювачів з високою поверхневою енергією можна збільшити енергію адгезійної взаємодії між полімером та наповнювачем [52], а отже, і адгезійну міцність і працездатність плівок фрикційного переносу.

Антифрикційні властивості таких композиційних матеріалів з додаванням твердого мастила - молібден (IV) сульфід молібдену майже не залежать від шорсткості поверхні [89]. Оптимізувати плівкоутворення на контртілі можна шляхом гама-опромінення [16, 68] композиту: при дозі опромінення 10^3 Гр спостерігається суттєве підвищення зносостійкості полімеру (“ефект третього степеня”). Значні дози опромінення ($>10^4$ Гр) приводять до катастрофічного збільшення інтенсивності зношування композиту, що обумовлене глибокими змінами в структурі молекули фторопласту, збільшенням товщини плівки, яка переноситься на метал, а також виникненням внутрішніх напружень і мікротріщин в матеріалі.

1.3.2. Вплив наповнювача на антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі політерафторетилену

Встановлено [3, 13, 14, 15], що на антифрикційні та фізико-механічні властивості композиційного матеріалу впливають такі характеристики наповнювача:

- вміст;
- природа та його модифікація;
- розмір частинок;
- однорідність розподілу;
- орієнтація;
- спосіб введення в полімерну матрицю.

Так на антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ суттєвий вплив має [34, 83] фізична і хімічна структура наповнювача, міцність його молекулярних зв'язків,

здатність до окиснення та самоокиснення та властивості утворених в результаті трибодеструкції продуктів, а також умови контакту (навантаження, швидкість ковзання, температура, наявність мастила).

Тому при сухому терті композиційних матеріалів на основі ПТФЕ під час тертя по сталі А/8/ 52100 (швидкість ковзання 1,5 - 2,5 м/с; навантаження 100 - 1200 Н) [95] коефіцієнт тертя збільшується при введенні №, РЬ8, Си8, 8iC14, а швидкість зносу найбільша при введенні РЬ, ВИ, В20з. Під час тертя в присутності мастила (рідкий парафін) коефіцієнт тертя композиту при наповненні Си20 та 3 із збільшується, порівняно з іншими наповнювачами і становить 0,07 - 0,08. Найкращі антифрикційні властивості [95] матеріалів одержують в тих випадках, коли плівка переносу однорідна і володіє достатньою товщиною. За сукупністю оптимальних антифрикційних властивостей найбільш доцільним наповнювачем ПТФЕ для даних умов [95] є порошок міді.

Запропоновано ряд антифрикційних композицій [48, 53, 54] на основі ПТФЕ та АПА, наповнених неметалічними волокнистими та дисперсними наповнювачами. В роботі [53] наповнювачами ПТФЕ матриці є базальтове волокно і графіт. Введення дисперсного та волокнистого наповнювачів дозволяє зменшити швидкість зносу матеріалу в 1,25 раза, а коефіцієнт тертя в 1,2 - 2 рази.

В [39] наповнювач - вуглецеве волокно типу "Урал" - зв'язаний з ПТФЕ металічним зв'язуючим. Найбільш стабільними характеристиками володіють матеріали, що містять 30 - 35%(об.) фторопласту-4; 33 - 45%(об.) вуглецевого волокна (апретованого міддю або оловом); 25 - 30% (об.) металічного зв'язуючого

2. Об'єкти досліджень.

Для досліджень використовували термостійкий полімер - політетрафторетнлен (ГГГФЕ), з якого готували вироби за ХМА-технологією[63].

Для досліджень використовували вуглецеві волокнисті матеріали(ВВМ) у вигляді тканини та волокна типу LM, МТ, НТ на

основі ГЦ, з $T_k=720-3070$ К. Властивості досліджуваних ВВМ приведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1

Властивості вуглецевих волокон, отриманих з тканин

Вуглецев атканина	Вихідна органічна тканина	d, мкм	γ %	σ_b , ГПа	Ев, ГПа	T_k , К	Тип волокна
УТМ-8	ГЦ	10	4,5	0,5-0,6	30-50	1123	LM
Текарм-2	ГЦ	10	4,5	0,4-0,5	30-50	1123	LM
Урал ТР 3/2-15	ГЦ	-	-	-	-	1773	-
Урал Т-15	ГЦ	4,5	2,0	1,5-1,7	70-80	1773	MT
УралТ-215	ГЦ	4,5	2,5	1,5-1,7	120-180	2423	MT
ТГН-2м	ГЦ	8,9	2,0	0,45-0,5	30-50	2673	LM
Грален				0,3-0,8	20-60	1973	LM

Класифікація вуглецевих волокон дана за [63]: LM - низькомодульні; MT - середньої міцності; ГЦ - на основі гідратцелюлозної тканини; σ_b - міцність волокна при розтягуванні; Ев - модуль пружності волокна при розтягуванні; T_k - кінцева температура термообробки вуглецевих тканин; γ - відносне видовження при розриві; в - середній діаметр волокна.

Технологія виготовлення зразків композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену

Попереднє подрібнення вуглецевих волокон довжиною 2 - 20 см проводилось 2 - 3 0 хв. в млинку з подовими ножами МРП-1 при швидкості їх обертання 7000 об./хв. (частота обертання ножа $117c^{-1}$, максимальна швидкість 78 м/с). Змішування протягом 5 хв. компонентів: порошку політетрафторетилену і ВВ, яке проводили в тому ж обладнанні, супроводжувалося разом з тим додатковим подрібненням компонентів композиції. Волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гама-законом [64] в межах 20 - 1200 мкм (80 - 150 мкм основна фракція). Таким чином, отримували композицію [6] за технологією [66], яку перетворювали у зразки за технологією переробки наповнених фторопластів. Волокна в зразках були розташовані випадково в площині, що була направлена перпендикулярно до напрямку пресування.

3.Методи досліджень.

Машина тертя і методика досліджень антифрикційних властивостей матеріалів.

Лабораторні дослідження основних закономірностей тертя і зношування поверхонь карбопластиків під час контакту з титановими та сталевими поверхнями поводити на модифікованій машині тертя ХТІ-72 (рис.2.1) [22, 63]. Регулювання швидкості ковзання проводили за допомогою двигуна постійного струму від $0,02 \pm 0,005$ до $10 \pm 0,05$ м/с. Постійне навантаження на зразки здійснювали через систему важелів. Програмоване змінне навантаження здійснювалося за допомогою рейтерної системи важелів типу аналітичних терезів.

Відведення тепла тертя здійснювалося за допомогою протічної води через порожнину контртіла. Випробування за підвищеної температури проводили за допомогою нагріву контртіла від подових і бокових нагрівачів. Підвищення температури із заданою швидкістю здійснювалося за допомогою редуктора і ЛАТРа. Всі деталі машини тертя, що контактують з хімічно-активним рідким середовищем, виконані з нержавіючої сталі або титанового стопу ПТ-ЗВ. Контртіла були виконані суцільними діаметром $60 \pm 0,15$ мм і товщиною $10 \pm 0,15$ мм, або порожнистими діаметром $60 \pm 0,15$ мм, висотою $35 \pm 0,2$ мм і товщиною робочої частини $5 \pm 0,2$ мм. Конструктивно державка виконувалася таким чином, що кільця під зразки були змінними з гніздами під три пальчики. Конструкція вузла тертя дозволила вимірювати лінійний знос без розбирання державки з кільцем і зразками і порушення контакту. Вимірювання діаметру плями зносу (точність вимірювання $0,005$ мм) проводили за допомогою окуляра МПВ-2, а лінійних розмірів - на вертикальному оптичному мікрометрі (точність вимірювання $0,001$ мм).

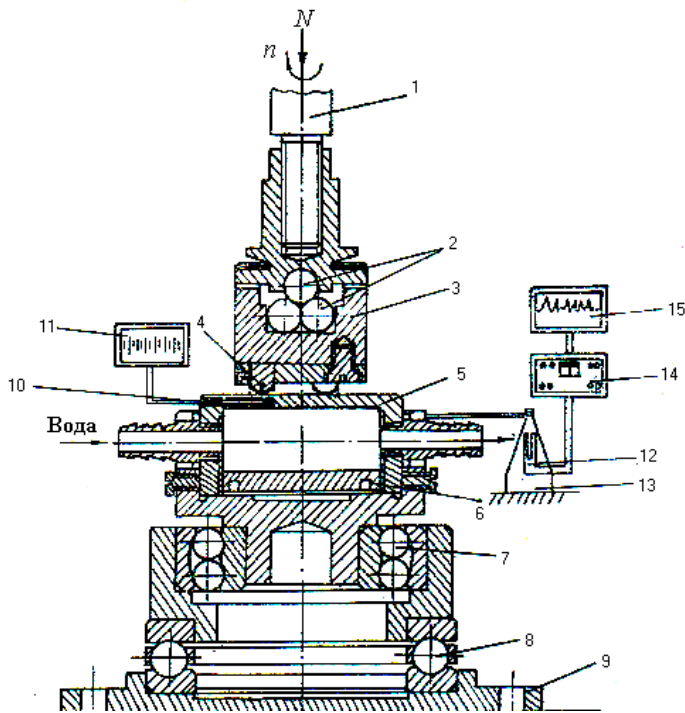


Рис.2.1. Схема робочої частини трибметра: 1 - шпindelь; 2 - чотирикульова верхня опора — піраміда; 3 — стакан; 4 — зразки; 5 — контртіло; 6 - підставка; 7 - вальниця кочення радіально-упорна (дворядна, самоустановна); 8 - вальниця кочення упорна; 9 - стовба; 10 - термопара ХК; 11 - потенціометр КСП-4 для запису показань

термопари (10); 12 - тензодавач; 13 - тензобалка; 14 - підсилювач 8АНЧ-7М; 15 - потенціометр КСП-4 для запису сигналу тензодавача (12).

З метою відтворення вихідного контакту, зниження контактного удару і полегшеного вимірювання зносу зразки за схемою «сфера-площина» виконувалися циліндричними з кінцівкою у вигляді на півсфери з радіусом $r = 6,35$ мм.

Час (шлях тертя) випробувань вибирали таким чином, щоб результат вимірювань зносу перевищував похибку вимірювання в 10-15 разів. За схемою «сфера-площина» проведено випробування при нормальному навантаженні на один зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $V = 1,3$ м/с, температурі $T = 373$ К.

Дослідження фізикомеханічних властивостей.

Мікротвердість полімерних зразків визначали за Роквеллом при попередньому підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н (кулька діаметром 1,13 мм). Мікротвердість металевих зразків визначали на приладі ПМТ-3.

Твердість НВ полімерних зразків визначали за Брінеллем за методом втискування сталюї кульки згідно ГОСТ 4670-77 на

твердомірі ТШСП при попередньому підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н на кульку.

4. Розрахункові формули

1. Безрозмірна лінійна інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta h}{S}, \quad (2.1)$$

де Δh – висота зношеного шару матеріалу, мм; S – шлях тертя, м.

2. Для оцінки зносу зразків були вибрані: критерій, запропонований Левісом і визначений ним як питома швидкість зношування, а Ланкастером як чинник зношування або енергетична інтенсивність зношування (питома об'ємна інтенсивність зношування):

$$I = \frac{\Delta h}{rvt} = \frac{\Delta V}{N \cdot S}, \quad (2.2)$$

де ΔV – зношений об'єм, мм³; N – нормальна навантага, Н;
 S – шлях тертя, м; Δh – висота зношеної поверхні зразка, мм;
 r – питома навантаження (нормальний тиск) на зразок, Н/мм² (МПа);

v – швидкість ковзання, м/с; τ – час випробувань, с.

3. Шлях тертя розраховували за формулою:

$$S = K \cdot \Delta A; \quad (2.3)$$

$$\Delta A = A_k - A_n, \quad (2.4)$$

де K – коефіцієнт перерахунку;

A_n – показник на спідометрі до дослідження;

A_k – показник на спідометрі після дослідження.

$$K = \frac{2\pi R_{тр} n}{\Delta A_T}, \quad (2.5)$$

де $R_{тр}$ – радіус тертя, мм;

ΔA_T – показники при таруванні на 1 км показників шкали;

n – число обертань шпинделя.

4. Розрахунок коефіцієнту тертя проводили за наступними формулами:

$$\mu = \frac{F_{\text{mp}}}{N} = \frac{L \cdot f}{R_{\text{mp}} \cdot N} \quad (2.6)$$

де F_{mp} – сила тертя, Н; N – нормальне навантаження, Н;
 R_{mp} – радіус тертя, мм; f – зусилля, що вигинає тензопаличку, Н;
 L – плече моменту тертя $M_L = f L$, [мм·Н].

5. Питомий об'ємний знос визначали за формулою:

$$I_N = \frac{\Delta V_i}{N_i} = \frac{\Delta V}{N}. \quad (2.7)$$

5. Вплив рідин на тертя полімерних композитів по незміцнених титанових стопах

Одним з факторів, який забезпечує безвідмовну роботу ущільнювальних елементів рідинних хроматографів є створення пари тертя композиційний матеріал титанові стопи, яка володіє високою зносостійкістю як під час тертя без мащення, так і в хімічних агресивних середовищах. Тертя без мащення в ущільнювальних елементах хроматографа можливе в припрацювальний період, при “рушанні з місця” в період пуску або зупинки, при перервній подачі рідини або її пульсації. В основному робочому режимі окремі ділянки пари тертя також можуть безперервно контактувати зі суміжною поверхнею. Тому для реальної оцінки працездатності металополімерних пар тертя необхідно дослідити їх властивості під час тертя без мащення і при мащенні робочими рідинами.

Ущільнювальні елементи з ПТФЕ повинні забезпечити герметичність в системі при високих тисках робочої рідини, що досягається, по-перше, при зменшенні шорсткості обох ущільнювальних поверхонь в період пуску, по-друге, при зменшенні висоти нерівностей ущільнювальних поверхонь в процесі роботи шляхом їх деформації (пружної, пластичної або змішаної) за рахунок високих питомих тисків.

Це досягається застосуванням деталей з конструкційних матеріалів титанових стопів високої чистоти обробки поверхні.

Низький модуль пружності композиційного матеріалу на основі ПТФЕ в порівнянні з металами забезпечує виконання другої умови. Додатково зменшення висоти мікронерівностей поверхні деталі з ПТФЕ досягається в період припрацювання

Для дослідження використовували композиційні матеріали на основі ПТФЕ, наповненого 15% ВВ (матеріал I), 10% ВВ та 10% коксу (матеріал II), 5% ВВ та 15% коксу (матеріал III). Умови випробувань $u=0,33$ м/с; $N=100$ Н.

В загальному випадку зі збільшенням шорсткості суміжної металічної поверхні зношування полімерних матеріалів збільшується. Існує оптимальна шорсткість $K_{a0}= 0,1 - 0,3$ мкм, яка забезпечує мінімальне зношування композиту [54]. Це пояснюється легкими умовами переносної плівки, що складаються під час тертя композиту по сталі або титану, з осколків полімерної матриці і вуглецевих волокон [8].

В цих умовах зношування буде залежати від абразивності наповнювача у відношенні до суміжної металічної поверхні. Вуглецеві волокна є м'якими абразивами, причому низькомодульні волокна менш абразивні, ніж високомодульні. Введення твердого мастила - коксу - в композиційний матеріал, який містить вуглецеві волокна, полегшує згладжування мікронерівностей твердих контртіл (сталі), але може привести до збільшення вихідної шорсткості під час тертя по м'яких контртілах - титанових стопах. Це явище спостерігається під час тертя без мащення матеріалів II і III по титану ВТ 1-0 з різною шорсткістю (табл. 3.1).

Зношування матеріалів на основі ПТФЕ по незміцненому титану ВТ 1-0 збільшується [42] при переході від сухого до тертя у воді і водних розчинах (табл.3.2), причому збільшення зношування тим суттєвіше, чим чистіша поверхня титанового стопу. Це пов'язано з тим, що вода і водні розчини перешкоджають утворенню перехідної плівки на суміжних поверхнях, тоді як в органічних рідинах ці плівки утворюються легше і являють собою суміш органічної рідини і полімеру матриці.

Великий вплив на зношування матеріалів на основі ПТФЕ в рідинах мають топографія суміжної поверхні і природа контртіла, причому вплив шорсткості контртіла в органічних рідинах проявляється більшою мірою, ніж у воді або при сухому терті. На рис. 3.1 зображено залежність питомої інтенсивності зношування матеріалів на основі ПТФЕ від шляху тертя під час тертя по титановому стопу ВТ 1-0 з різною шорсткістю поверхні у воді. Спостерігається лінійна залежність інтенсивності зношування від шляху у встановленому режимі тертя. Як видно з рис.3.1 зношування суттєво зростає (криві 1, 2, 3) з підвищенням чистоти обробки титанового стопу. Зміна шорсткості поверхні по-різному впливає на зношування композитів з різними типами наповнювачів.

Так матеріал І, що містить тільки волокнистий наповнювач (20% мас.) має найбільшу інтенсивність зношування порівняно з матеріалами, що містять два типи наповнювачів (волокнистий і порошковий) при шорсткості поверхні контртіла $R_{a0}=0,3$ мкм.

Проте при зменшенні шорсткості поверхні титанового стопу до $R_{a0}=0,1$ мкм зносостійкість цього матеріалу зменшується меншою мірою, ніж інших. Присутність порошкового наповнювача - коксу, очевидно, в результаті тертя приводить до збільшення вихідної шорсткості поверхні контртіла, що супроводжується збільшенням інтенсивності зношування композиту.

Таким чином, на інтенсивність зношування полімерних композитів на основі ПТФЕ спостерігається одночасний вплив як топографії поверхні, так і типу наповнювача.

Таблиця 3.1

Антифрикційні властивості матеріалів I - III під час тертя по незміцненому титану з різною шорсткістю поверхні і вуглецевої сталі 45

Досліджувальний матеріал	Шлях тертя, км	ВТ 1-0 ($R_{a0} = 0,3$ мкм)				ВТ 1-0 ($R_{a0} = 0,1$ мкм)			
		I, (10^{-6}) мм ³ /Нм	Pi, Н/мм ²	T, К	Примітка	I, (10^{-6}) мм ³ /Нм	Pi, Н/мм ²	T, К	Примітка
Матеріал I	0-2	30	3,6	333	Зразки поліруються	18,6	5,9	353	Зразки поліруються, $R_{ак} = 0,15$ мкм
	2-22	3,9	2,4			1,8	4,3		
Матеріал II	0-2	15	5,1	333	Зразки поліруються	15	6,6	353	Незначні борозни зношування на зразках і контртілі, $R_{ак} = 0,15$ мкм
	2-22	1,0	4,0			1,2	5,0		
Матеріал III	0-2	10	4,6	333	Зразки поліруються	5,6	10,7	353	$R_{ак} = 0,15$ мкм
	2-22	2,0	3,6			1,0	6,9		
ПТФЕ + 20% коксу	0	11	6,0	333	Зразки поліруються	14,1	6,7	353	$R_{ак} = 0,62$ мкм
	2-22								
Фторопласт – 4ПН	0-0,5	980	1,7	313	-	-	-	358	-
Матеріал I	2-22	15 0,5	10,1 5,7	313	-	-	-	-	-
Матеріал II	0-2	7,5	9,3	313	-	-	-	-	-
	2-22	0,4	7,5						
Матеріал III	0-2	3,6	13,3	313	-	-	-	-	-
	2-22	0,6	8,2						
ПТФЕ + 20% коксу	0-2	6,8	12,4	313	-	-	-	-	-
	2-22	0,4	8,6						
Фторопласт – 4ПН	0 -0,5	-	-	-	-	-	-	-	-

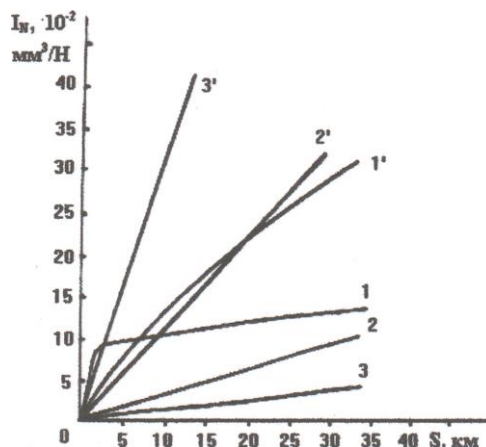


Рис. 3.1. Залежність питомої об'ємної інтенсивності зносу композиційних матеріалів на основі ПТФЕ по титану ВТ 1-0 ($R_{a0}=0,3$ мкм) (1 - 3) і по титану ВТ 1-0 ($R_{a0}=0,1$ мкм) (1' - 3') у воді: 1,1' - матеріал І; 2,2' - матеріал ІІ; 3,3' - матеріал ІІІ.

Таблиця 3.2

Антифрикційні властивості матеріалів І - ІІІ під час тертя по незміцненому титану з різною шорсткістю поверхні у воді

Досліджувальний матеріал	Шлях тертя, км	ВТ 1-0 ($R_{a0} = 0,3$ мкм)			ВТ 1-0 ($R_{a0} = 0,3$ мкм)			ВТ 1-0 ($R_{a0} = 0,3$ мкм)		
		I_v , (10^{-6}) мм ³ /Нм	P_i , Н/мм ²	T, К	I_v , (10^{-6}) мм ³ /Нм	P_i , Н/мм ²	T, К	I_v , (10^{-6}) мм ³ /Нм	P_i , Н/мм ²	T, К
Матеріал І	2	67	2,5	298	17,1	6,65	333	58,8	3,4	317
	20	48	1,9	308	10,9	2,4	343	44	1,3	335
Матеріал ІІ	2	12	5,7	303	12,9	71	353	3,4	13,7	297
	20	6,8	2,5	305	8,2	2,7	353	0,28	10,2	298
Матеріал ІІІ	2	11	5,9	312	36,4	4,3	368	5,7	10,6	301
	20	1,9	3,9	313	46	1,3	343	2,6	4,6	333
ПТФЕ + 20% коксу	2	12	5,7	308	-	-	-	6,1	10,3	306
	20	2,2	3,7	313	-	-	-	0,57	7,4	299
Фторопласт - 4	1	-	-	-	2780	2,3	318	5	5,1	298

* - на зразках і контртілі мілкі борозни;

** - на контртілі пошкодження оксидної плівки з утворенням декількох подряпин по центру сліду;

*** - катастрофічне зношування зразків з інтенсивним руйнуванням оксидного шару.

6. Властивості полімерних композитів під час тертя по оксидованому титановому стопу

Тертя по титанових стопах з високою чистотою обробки поверхні має ряд особливостей. По-перше, ускладнюється процес утворення переносної плівки на металічній поверхні, а по-друге, підвищуються вимоги до чистоти обробки суміжної поверхні композиційного матеріалу. В табл. 3.3 показано вплив умов попереднього припрацювання матеріалу І на зношування під час тертя по оксидованому титану ВТ 1-0. Попереднє припрацювання по сталі 45 ($R_{a0}=0,3$ мкм) зразка з матеріалу І, що супроводжується поліруванням сліду зношування, підвищує зносостійкість пари тертя з титановою складовою. При переході до тертя у воді спостерігається збільшення зношування композиційного матеріалу (рис.3.2), а для матеріалу І тертя без попереднього припрацювання супроводжується катастрофічним зношуванням матеріалу контртіла з руйнуванням зміцнюючого покриття.

Таблиця 3.3

Вплив умов попереднього припрацювання матеріалу І на зношування під час тертя по оксидованому титану ВТ 1-0 ($R_{a0}=0,03$ мкм) без мащення.

Умови попереднього припрацювання	Шлях тертя, км	Початковий тиск, МПа	I, (10^{-6}) мм ³ /Нм	P, МПа
Без припрацювання	0 – 2	НВ	26,6	5,0
	2 - 2 2	5,0	1,0	4,3
Припрацювання 2 км по сталі 45 ($R_{a0}=0,03$ мкм) до плями зношування 5 мм	0 – 2 2 - 2 2	6,0	0,6 0,4	6,05,5

Введення до складу композиційного матеріалу коксу зменшує абразивну дію вуглецевих волокон на поверхню оксидованого титану з високою чистотою обробки вихідної поверхні.

Таким чином, в парі тертя з оксидованим титаном ВТ 1-0 найкращі результати одержані для матеріалів, які містять два наповнювачі - кокс і вуглецеве волокно. Руйнування оксидного шару не спостерігалось.

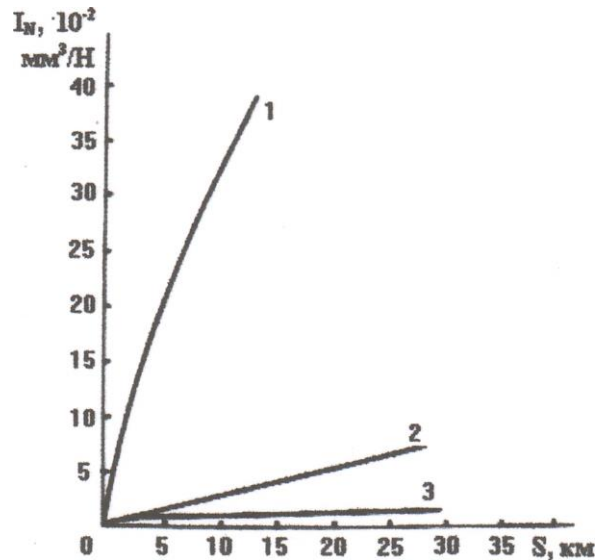


Рис. 3.2. Залежність питомого об'ємного зносу матеріалів на основі ПТФЕ по оксидованому титановому стопу ВТ 1-0 ($Ra_0=0,03$ мкм) у воді: 1 - матеріал I; 2 - матеріал II; 3 - матеріал III.

7.Властивості полімерних композитів під час тертя по зміцненому титано-цирконієвому стопу

В ході дослідження різних марок титанових стопів, які застосовуються в якості конструкційних матеріалів для виготовлення деталей рідинного хроматографа і безпосередньо контактують з агресивними робочими середовищами, було встановлено, що перевагу має титановий стоп РК-20.

Для підвищення довговічності і надійності роботи деталей зі стопу РК-20 їх піддають антифрикційному зміцненню шляхом термічного оксидування поверхні або напилення тонкого шару нітриду титану.

Вплив хімічно-активних рідин на властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену під час тертя по оксидованому титано-цирконієвому стопу.

З метою перевірки працездатності пар тертя композиційний матеріал- титановий стоп РК-20 зі зміцненою поверхнею в різних середовищах, було досліджено вплив кислот і органічних розчинників на антифрикційні властивості матеріалів (табл. 3.4 - 3.6). В якості матеріалів порівняння були випробувані Ф4К20 і фторопласт-4. Всі досліджені рідини можуть використовуватися в якості робочих або мастильних середовищ для плоских пар тертя.

Під час тертя в гексані (табл.3.4) відбувається руйнування антифрикційного зміцнюючого покриття і його сильне зношування. Випробування матеріалу I в інших розчинниках не приводить до порушення вихідної шорсткості титанового стопу. Суміжна поверхня композиційного матеріалу при цьому полірується.

Мінімальне зношування спостерігається під час тертя в етанолі і ацетонітрилі (рис.3.3). Крім того, тертя в етанолі характеризується низькими робочими температурами, тоді як в інших розчинниках температура при даних умовах випробування ($v=0,33$ м/с; $N_i=100$ Н; відсутність проточного розчинника) може досягати 353 - 358 К, а це приводить до випаровування робочих рідин.

Під час тертя у воді по титановому стопу РК-20 важко віддати перевагу будь-якому матеріалу на основі ПТФЕ (табл.3.5), але при заміні робочого середовища на етанол або на суміш етанол + вода (1:1) чітко видно переваги матеріалу II і матеріалу III, які забезпечують високу зносостійкість і витримують високі навантаження.

Результати випробувань матеріалів I - III в 4н HNO_3 , 4н H_2SO_4 , 20н H_3PO_4 кислотах показали, що в кислотах найкращі властивості проявляє матеріал II (рис. 3.4).

В середовищі сульфатної кислоти всі матеріали мали більший знос, ніж в інших мінеральних кислотах. Особливо великий знос під час тертя в цьому середовищі має матеріал III, при цьому на ньому виявлені сколи оксидного шару.

Таблиця 3.4

Вплив рідин на антифрикційні властивості матеріалу III
під час тертя по стопу РК-20

№п/п	Середовище	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _к , МПа	T, К	Примітка
1	Вода (дист.)	2 20	65,5 34,5	10 4,1	295 297	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
2	Етанол+ вода (1:1)	2 20	81,6 12,4	8,9 5,7	298 318-323	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
3	Етанол	2 20	38,1 9,9	13,0 6,9	291 301	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
4	Бензин Б-70	2 20	106 29,1	7,9 5,2	338 до 358	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
5	Толуол	2 20	115 29,1	7,6 4,1	308 323	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
6	Гексан	2 5	149 14,3	6,6 6	333 353	Сильне нагрівання контр тіла, випаровування гексану, порушення оксидного шару, утворення борозни на поверхні металу і полімеру
7	Ацетонітрил	2 20	101 103	8,0 2,5	313 333	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
8	Циклогексанол	2 20	35,8 8,1	13,4 7,5	293 293	Зносу контртіла нема, зразки поліруються
9	Ацетон	2 12	74,1 19,1	9,4 5,9	323 333	Сильне нагрівання конттіла, випаровування ацетону

Значний вплив середовища на зношування композиту спостерігається при використанні матеріалу I. В усіх досліджених мінеральних кислотах матеріал II характеризується високою зносостійкістю, на яку мало впливає середовище.

Таблиця 3.5

**Антифрикційні властивості матеріалів І - ІІІ під час тертя по
стопу РК-20 у рідинах**

Матеріал	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _k , МПа	T,К	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _k , МПа	T,К
Вода					Вода + етанол (1:1)			
Матеріал І	2 20	65,5 34,5	10 4,1	295 297	2 20	81,6 12,4	8,9 5,7	298 318-323
Матеріал ІІ	2 20	92 37,6	8,4 3,8	297 305	2 20	57,7 3,72	10,6 8,3	298 303
Матеріал ІІІ	2 20	88,5 40,7	8,6 3,7	299 307	2 20	71 7	9,6 6,8	298 303
ПТФЕ + 20% коксу	2 20	157 30,5	6,5 3,8	295 306	-	-	-	-
Фторопласт - 4	1	489	5,2	303	-	-	-	-
Етанол								
Матеріал І	2 20	38,1 9,9	13 6,9	291 301				
Матеріал ІІ	2 20	44,1 5,2	12,1 8,2	295 301				
Матеріал ІІІ	2 20	51,7 1,1	11,2 10,2	303 298				
ПТФЕ + 20% коксу	2 20	42,1 0,75	12,4 11,4	293 293				
Фторопласт - 4	-	-	-	-				

**Вплив природи вуглецевих волокон на антифрикційні
властивості композиційних матеріалів під час тертя по
оксидованому титано-цирконієвому стопу у хімічно-
активних рідинах.**

Природа вуглецевих волокон здійснює суттєвий вплив на зносостійкість композиційних матеріалів [8]. При цьому важливу роль відіграють механічні і антифрикційні властивості вуглецевих волокон, їх структура. Вони і визначають в кінцевому результаті адгезію вуглецевих волокон, які використовуються в якості наповнювачів, до полімерної матриці, що позначається на зносостійкості композиційного матеріалу.

Як було показано в [8] під час тертя по сталі 45 спостерігається наступна закономірність: для композиційного матеріалу на основі

фторопласту-4, що містить 20% наповнювача - вуглецевого волокна, низькомодульні волокна зменшують зношування таких композиційних матеріалів в більшій мірі, ніж високомодульні волокна. Природа вихідної сировини також впливає на властивості одержаного композиту: вуглецеві волокна на основі ГЦ зменшують зношування більшою мірою, ніж вуглецеві волокна з ПАН-волокна.

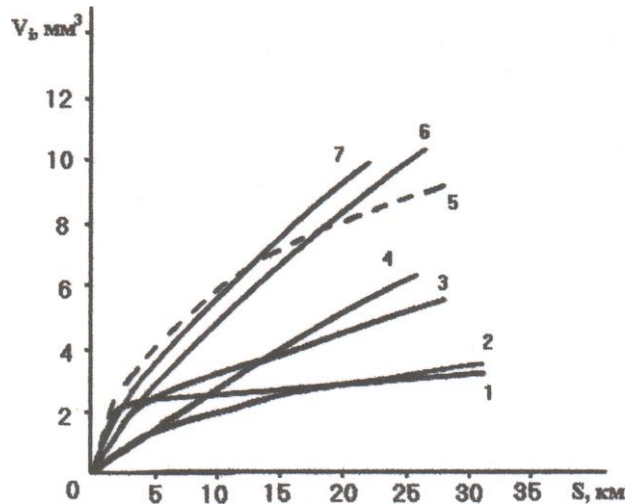


Рис. 3.3. Залежність об'ємного зносу матеріалу I від шляху тертя по окисдованому ступу РК-20 ($R_{a0} = 0,03 \text{ мкм}$) в різних середовищах: 1 - ацетонітрил; 2 - етанол, циклогексанол; 3 - вода + етанол (1:1); 4 - ацетон; 5 - толуол; 6 - вода; 7 - бензин Б-70.

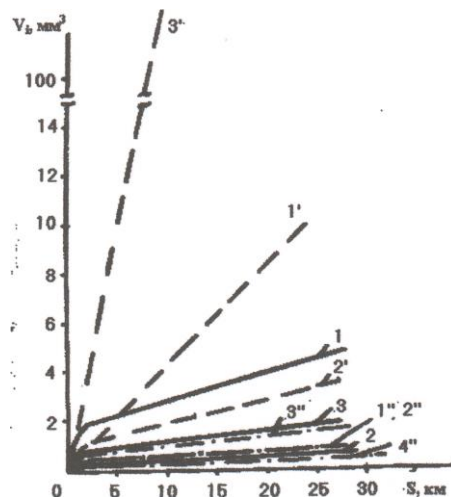


Рис. 3.4. Залежність об'ємного зносу матеріалів на основі ПТФЕ від шляху тертя під час тертя по окисдованому ступу РК-20 ($R_{a0} \sim 0,03 \text{ мкм}$) в мінеральних кислотах: 1, 1', 1'' - матеріал I; 2, 2', 2'' - матеріал II; 3, 3', 3'' - матеріал III; 4'' - Ф4К20; 1, 2, 3, - в 4н нітратній кислоті; 1', 2', 3' - в 4н сульфатній кислоті; 1'', 2'', 3'', 4'' - в 20н ортофосфатній кислоті.

Зменшення концентрації вуглецевого волокна в композиті до 5% і введення дисперсного наповнювача (коксу) зменшує вплив природи волокна під час тертя по сталі 45 без мащення, причому, антифрикційні властивості матеріалів, які містять волокно і кокс, у всіх випадках переважають над антифрикційними властивостями матеріалів, що містять тільки волокно.

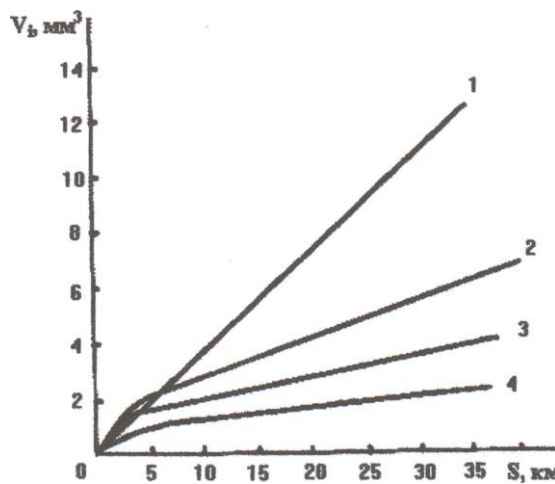


Рис. 3.5. Залежність об'ємного зносу матеріалу I від шляху тертя по окисдованому ступу РК-20 ($R_{a0} = 0,03$ мкм) в рідинах: 1, 2 - матеріал I; волокно УТМ-8; 3, 4 - матеріал I; волокно Текарм-2; 1,3 - у воді; 2,4 - в суміші етанол + вода (1:1).

Результати антифрикційних випробувань композиційних матеріалів з різними вуглецевими волокнами по окисдованому титановому ступу РК-20 ($R_{a0} = 0,03$ мкм) підтвердили вплив природи волокна на зносостійкість композитів. Але на відміну від тертя по сталі 45 в цьому випадку більш зносостійкими виявились композиційні матеріали з волокнами Текарм-2 і волокнами типу "Урал" (табл. 3.6, рис. 3.5). Як видно з рис.3.5 об'ємний знос досліджених матеріалів у воді є більшим, ніж в суміші етанол+вода. Характер впливу природи волокна однаковий, проте під час тертя у воді проявляється більше.

Введення коксу до складу композиційного матеріалу також дещо підвищує його зносостійкість під час тертя по оксидованому титановому стопу РК-20 у воді (табл. 3.6, 3.7).

Таблиця 3.6

Вплив природи волокна на антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ під час тертя по стопу РК-20 у воді

Тип волокна	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _к , МПа	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _к , МПа
Матеріал I				Матеріал II		
УТМ-8	2	65,5	10	2	88,5	8,6
	20	34,5	4,1	20	40,7	3,7
ТГН-2м	2	131	7,1	2	115	7,5
	20	19,6	4,6	20	32,2	3,9
ВВ, силіційоване	2	175	6,2	2	72,8	9,4
	20	8,9	5	20	3,9	7,6
Урал ТМ-4	2	113,5	7,6	2	64,1	10,1
	20	5,2	6,3	20	6,8	7,1
Урал Т-215 марка Б	2	141	5,8	2	40,1	12,7
	20	20,4	4,4	20	2,8	9,8
Урал ТР3/2	2	179	6,1	2	51	11,5
	20	0,72	5,9	20	3,7	8,7
Урал Т22Б	2	119	7,4	2	40,1	12,7
	20	8,5	5,7	20	2,8	9,8
Грален-2	2	89,4	8,5	-	-	-
	20	13,8	5,5	-	-	-
Текарм-2	2	75	9,3	2	83,1	8,9
	20	5,3	7,2	20	1,9	7,9

Таблиця 3.7

Вплив природи волокна на антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ під час тертя по оксидованому стопу РК-20 (Ra₀ = 0,03 мкм) у воді

Тип волокна	Шлях тертя, км	I, (10 ⁻⁷) мм ³ /Нм	P _к , МПа
УТМ-8	2	92	8,4
	20	37,6	3,8
ДЕА	2	61,4	10,3
	20	7,7	6,9
Урал ТМ-4	2	72,9	9,4
	20	1,4	8,7

Властивості полімерних композитів під час тертя по титано-цирконієвому стопу, зміцненому напиленням нітриду титану

Антифрикційні випробування матеріалів I та II з вуглецевим волокном УТМ-8 по титановому стопу РК-20, зміцненому напиленням нітриду титану, супроводжувались дослідженням антифрикційних властивостей зміцнюючого покриття. Під час тертя відбувається згладжування поверхні: зникає зернистість. Цей процес протікає швидше в тому випадку, коли зразок є більш абразивним по відношенню до суміжної поверхні. Так, матеріал II, що містить 10% абразивного наповнювача (коксу) на ділянці шляху тертя 2 - 22 км майже повністю згладжує нерівності поверхні, в той час як на тій же ділянці тертя матеріал I частково згладжує нерівності поверхні (під мікроскопом видно початковий рельєф поверхні, який зберігся). В обох випадках спостерігаються дуже малі ділянки поверхні з переносними шарами композиційного матеріалу. Вивчена мікротвердість поверхні стопу РК-20 з напиленням нітридом титану після тертя з матеріалом I та II. Як правило, мікротвердість по центру сліду зносу нижча, ніж по краях. Це пояснюється пластичним деформуванням поверхневого шару металу під час тертя. Явище наклепу і додаткове зміцнення поверхні металу можуть пояснити факт підвищення мікротвердості покриття по краях сліду зносу.

Результати антифрикційних випробувань матеріалів I та II по стопу РК-20, зміцненому нітридом титану, приведені в табл. 3.8 і на рис. 3.6.

Як видно з одержаних даних зношування матеріалів I та II по свіжій поверхні зміцненого стопу РК-20 на етапі 0-2 км дуже значний, що пов'язано з великою твердістю покриття стопу РК-20 і зрізуванням поверхневих шарів композиційного матеріалу мікронерівностями напиленого шару. Зношування композиційних матеріалів буде зменшуватися в міру згладжування мікронерівностей і формування сліду зносу (табл.3.8).

Вплив антифрикційного зміцнення на швидкість зношування матеріалів на основі ГГФЕ представлено на рис. 3.6. Заміна суміжної поверхні зі стопу РК-20, зміцненого термічним оксидуванням, на стоп РК-20 зміцнений напиленням нітриду титану, приводить до зменшення швидкості зношування матеріалів на основі ПТФЕ.

Під час тертя в рідких середовищах зносостійкість досліджуваних пар зменшується (табл. 3.8, 3.9). Стан вихідної поверхні не впливає на кінцевий результат.

Таблиця 3.8

Мікротвердість сліду зносу і антифрикційні властивості матеріалів на основі ПТФЕ під час тертя по стопу РК-20, зміцненому напиленням нітриду титану.

Умови випробувань: $v=0,33$ м/с; $N_1= 100$ Н

Матеріал	Шлях тертя, км	I, (10^7) ммЗ/Нм	Рк, МПа	Мікротвердість стопу РК-20, покритого нітридом титану		
				до дослідіу H_{50} , ГПа	після дослідіу	
					по центру сліду зносу H_{50} , ГПа	по краю сліду зносу H_{50} , ГПа
Матеріал I	0-2	1120/60,5	2,5/10,3	10,05-11,45	7,55-8,40	9,45
	2-22	804/2,9	2,4/8,6			
Матеріал II	0-2	304/52,8	4,7/11,1	5,85	3,41	4,84
	2-22	5,4/3,8	4,3/8,4			

* чисельник - без попереднього припрацювання без мащення; знаменник по сформованому сліду при попередньому припрацюванню без мащення.

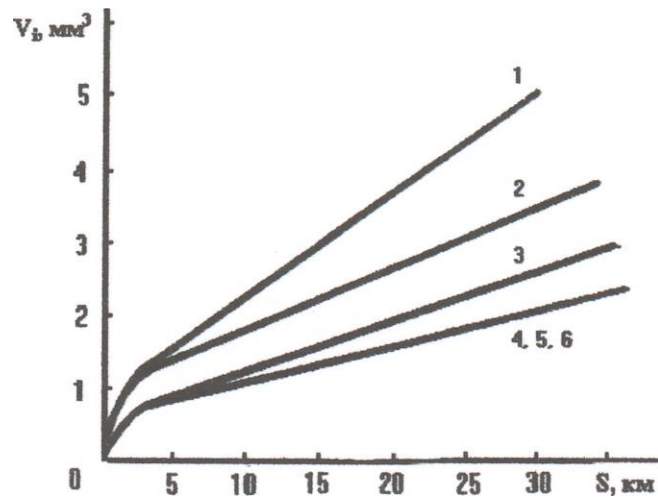


Рис. 3.6. Залежність об'ємного зносу матеріалу I (1, 3, 4) і матеріалу II (2, 5, 6) від шляху тертя без мащення по стопу РК-20: 1, 2 - незміцненому; 3, 5 —зміцненому термічним оксидуванням; 4, 6 - зміцненому напиленням нітриду титану.

Таблиця 3.9

Антифрикційні властивості матеріалів на основі ГГГФЕ під час тертя по стопу РК-20, зміцненому напиленням нітриду титану у воді

Матеріал	Шлях тертя, км	$I, (10^{-7})$ мм ³ /Нм	P_k , МПа	Шлях тертя, км	$I, (10^{-7})$ мм ³ /Нм	P_k , МПа
По свіжому сліду				По сформованому сліду у воді		
Матеріал I	2	156	6,7	2	102	8,0
	20	24,7	4,1	20	43,1	3,6
Матеріал II	2	153	6,5	2	105	7,9
	20	19,5	4,4	20	33,3	3,9

8. Вплив лазерного зміцнення суміжної поверхні титану на тертяполімерних композитів

В процесі лазерної обробки титанових стопів на повітрі відбувається зміцнення їх антифрикційного шару, пов'язане з утворенням нітридів і оксидів титану в результаті насичення газами зони топлення.

Внаслідок нестабільності переміщення лазерного променя по зміцнюваній поверхні одержана зона топлення характеризується нерівномірним розподілом шорсткості, що приводить до порушення вихідної шорсткості.

Результати дослідження антифрикційних властивостей матеріалів на основі ПТФЕ, під час тертя по титанових стопах ВТ 1-0 та РК-20, підданих лазерному зміцненню приведені в табл. 3.10. Під час тертя по РК-20 інтенсивність зношування матеріалів менша, ніж для ВТ 1-0, причому суттєву роль грає тип наповнювача. При переході від сухого тертя до тертя у воді інтенсивність зношування композитів збільшується. Проте результати Приведені в табл. 3.10 підтверджують позитивний вплив зміцнення поверхонь титанових стопів на зносостійкість таких пар тертя.

Таблиця 3.10

Антифрикційні властивості матеріалів на основі ГТГФЕ під час тертя по титанових стопах ($R_{a0}=0,3$ мкм), підданих лазерному зміцненню

Матеріал	Шлях тертя, км	РК-20, тертя без мащення		РК-20, тертя у воді		ВТ 1-0, тертя у воді	
		$I, (10^{-6})$ мм ³ /Нм	$P_i, Н/мм^2$	$I, (10^{-6})$ мм ³ /Нм	$P_i, Н/мм^2$	$I, (10^{-6})$ мм ³ /Нм	$P_i, Н/мм^2$
Матеріал I	2	9,6	8,3	38,4	4,2	17,7	6,2
	20	0,7	6,3	8,4	2,4	5,1	3,2
Матеріал II	2	6,8	9,7	16,8	6,3	41,4	4
	20	0,8	6,7	4,7	3,3	6,9	2,5
Матеріал III	2	0,8	8,6	34,1	4,5	26,6	5
	20		6,5	4,9	2,9	3,7	3,2

Висновки до розділу 9

1. Встановлено, що на інтенсивність зношування полімерних композитів на основі ГТГФЕ спостерігається вплив топографії поверхні, природи контртіла, і типу наповнювача. Вплив шорсткості контртіла в органічних рідинах проявляється більшою мірою, ніж у воді або при сухому терті.

2. Виявлено суттєвий вплив природи вуглецевих волокон на зносостійкість композиційних матеріалів. При цьому важливу роль відіграють їх механічні і антифрикційні властивості, а також структура. Встановлено, що введення твердого мастила - коксу - в композиційний матеріал, який містить вуглецеві волокна, зменшує

їх абразивну дію на поверхню оксидованого титану, полегшує згладжування мікронерівностей твердих контртіл (сталі), але може привести до збільшення вихідної шорсткості під час тертя по м'яких контртілах - титанових стопах.

3. Виявлено, що антифрикційні властивості матеріалів, які містять волокнистий і дисперсний наповнювачі, у всіх випадках переважають над антифрикційними властивостями матеріалів, що містять тільки волокно.

4. Зношування матеріалів на основі ПТФЕ по незміцненому титану ВТ 1-0 збільшується при переході від сухого до тертя у воді і водних розчинах. Це пов'язано з тим, що вода і водні розчини перешкоджають утворенню перехідної плівки на суміжних поверхнях, тоді як в органічних рідинах ці плівки утворюються легше і являють собою суміш органічної рідини і полімеру матриці.

5. Встановлено позитивний вплив антифрикційного зміцнення поверхні титанових стопів шляхом напилення нітриду титану, а також лазерним зміцненням.

Список використаних джерел до розділу 9

1. Абковиц С., Бурие Дж., Хилл Р. Титан в промышленности / Алексеева А. С.- М.: Оборонгиз, 1957.
2. Авдеев Д.Т., Мусиенко С.С., Щеголев В.А. О молекулярной подвижности и природе антифрикционности политетрафторэтилена// Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. н. - 1994. - №3-4. - С. 134-146.
3. Авраменко В.Л. Функциональная модификация поверхности наполнителей и ее влияние на свойства полимерных композиционных материалов // Мат-лы 6 Респ. конф. по высокомолекул. соед., 20 нояб.-2дек., 1988. - Киев, 1988. - С.109-110.
4. Адгезионное взаимодействие при трении тонких полимерных пленок/ А.В. Рогачев, А.П. Лучников, Б.И. Камильджанов, М.В.

- Буй, А.Г. Серенков// Трение и износ. - 1988. - 9. - №5. - С. 891-896.
5. Антизадиристые покрытия, полученные методом микродугового оксидирования на стопах титана/ С.В. Гнеденков, П.С. Гордиенко, С.Л. Синябрюхов и др.// Ж. прикл. химии. - 2000. - 73. - №1. - С.7-11.
 6. Антифрикционная композиция флуорон-15: А.с. 1244933, С 08 5/16, С 08Б 27/18/ Г. А. Сиренко, Н.И. Кретов, В. П. Свидерский, Б. О. Таланкин, С.С.Кононюк.- № 3697338; Заяв. 30.11.83, Бюл.№ 26 за 1986 г.
 7. Антифрикционные свойства ПТФЗ и конфигурационное разупорядочение фторуглеродных цепей/ В.А. Щеголев, Д.Т. Авдеев, Н.В. Бабец, С.С. Мусиенко// Мат-лы 5 Междун.н.-техн.конф. «Новые технологии управления движением технических объектов».- Новочеркасск, 18-20.12.2002. - Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ, 2002. - С.62-65.
 8. Антифрикционные термостойкие полимеры./ Г. А. Сиренко, В. П. Свидерский, В. Д. Герасимов, В. З. Никонов.- К.: Техніка, 1978.- 246 с.
 9. Бармашенко А.И., Славинская Л.В., Кастецкий Б.И. Металлофизика АНУССР.- К.; Наукова думка.- вып. 45, 1973.- С. 54.
 10. Белый А.В., Ших С.К. Применение ионного перемешивания для повышения триботехнических характеристик титана// Трение и износ. - 1989.- ТЛО. - №6. - С. 1092-1095.
 11. Белый А.В., Ших С.К.// Трение и износ. - 1987. - Т.8. - №2. - С.330-343.
 12. Бураков В.А., Федосиенко С.С.// Металловедение и термообработка металлов. - 1983. - №5. - С. 16-18.
 13. Влияние модуля упругости углеродных волокон на трение и износу глепластиков на основе ароматического полиамида/ А.И. Буря, А.Г. Леви, А.С. Бедин, Р.М. Левит, В.Г. Райкин // Трение и износ. - 1984. - Т.5. - №5.-С . 932-935.

14. Влияние наполнителей модификаторов на физико-механические и триботехнические свойства композиций на основе ПТФЗ/ Ю.К. Машков, В.И. Суруков, С.В. Данилов, В.Л. Егорова, О.А. Мамаев// Механика процессов и машин: Сб. научн. трудов Омск. гос. техн. ун-т. - 2002. - С. 44-47.
15. Влияние природа смесей волокнистых наполнителей на характер трибохимических превращений углеродопластов/ И.А. Рашкован, А.П. Краснов, О.В. Афоничева и др. // Трение и износ. - 93-98.
16. Влияние термохимических процессов на антифрикционные свойства композитов / А.В. Виноградов, О.А. Адрианова, Ю.В. Демидова и др.// Мат-лы Моск. междунар. конф. по композитам. - М., 1990. - С.34.
17. Влияние углеродного волокна на структуру и вязкоупругие свойства политетрафторэтилена и композитов на его основе / Т.А. Аронова, И.М. Брянская, Л.Ф. Калистратова, В.И. Суриков. - Омск: Оме. политехн. ин-т, 1989.-10с.
18. Воронение титана и его стопов/ Zhu Zhen-ming. Diandu yu jingshi=Plat. And Finis. 2003. - 25. - N4. - P. 20,24
19. Гамуля Г.Д., Лебедева И.Л., Преснякова Г.Н. Общие закономерности адгезионного изнашивания титановых стопов// Трение и износ. - 1987. - Т.8.- № 4.-0.620-628.
20. Горохов В. А. Влияние технологической обработки на схватывание пар трения.- Барнаул: АЦНТИ, 1972.- N 219-72.- 8 с.
21. Горохов В. А. Чистовая обработка титановых стопов. М.: Машиностроение, 1975.- 110 с.
22. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения// Применение синтетических материалов. - Кишинев: Картя Молдовенясю, 1975. - С. 33-36.
23. Гусева М.И. // Поверхность: Физика, химия, механика. - 1982. - №4. -С.27-50.
24. Дзенис Ю.А. Влияние агрегирования жесткого дисперсного наполнителя на характеристики упру гости полимерного

- композита// Механика композитных материалов. -1986. - №1. - С. 14-22.
25. Дубинкин В.П. Исследование возможности повышения антифрикционных свойств пары титан титан путем применения смазочных материалов: Канд. дисс.- Орехово-Зуево, 1967.
 26. Экспресс информация "Детали машин" N 43.- реф. 356.
 27. Злектролит для микродугового оксидирования титана и его стопов: А.с. 1788793 СССР, МКИ6 С25 Б 11/26/ П.С. Гордиенко, О.А. Хрисанфова, С.В. Коркош. - Ин-т химии Дальневост. отд. АН СССР. - №4632560/26; Заявл. 15.12.88; Оpubл. 27.05.96, Бюл. №15.
 28. Исследование влияния лазерного излучения на износостойкость титанового стопа ОТ4-0/ Н.Л. Голего, В.П. Оноприенко, А.Ф. Романчук и др.// Трение и износ. -1988. - Т.9. - №4. - С. 729-733.
 29. Исследование износостойкости металлополимерных пар, работающих в морской воде/ А.А. Кутьков, С.М. Курейко, Е.А. Федорчук, А.А. Болкунов// Вопросы теории трения, износа и смазки.- Новочерксск: РИОНИИ, 1969.-т. 215.- С. 85
 30. Исследование процесса изнашивания политетрафторэтилена и модельного композита на его основе/ А.Н. Сенатрев, В.В. Виран, В.В. Невзоров и др.// Мат-лыг науч.-техн. конф. «Применение композицион.матер. в машиностр.» - Минск, 1988. - С.45-46.
 31. Кантюк И.С., Сыщиков В.И. Влияние легирования на фрикционные свойства титана// МиТОМ,- 1959.- N 4.-С. 8-11.
 32. Кантюк И.С., Сыщиков В.И. Судостроение, 1958.- N 8.- С. 46-48.
 33. Кащеев В.Н., Подойников А.К. Об абразивной износостойкости титановых стопов при низкой температуре// Трение и износ. - 1985. - Т.6. - №3. - С. 542-545.
 34. Конкин А.А. Жаростойкие (углеродные) волокна// Термостойкие и негорючие волокна. - М.: Химия, 1978. - С. 217 - 240.
 35. Конструкционные материалы теплотехники и методы контроля// Теплоэнергетика и теплотехника: общие вопросы: Справочник.-

- Кн. 1/ Г.Г. Бартолей, В.Л. Благонадежин, Д.Б. Вольфберг и др.; под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина.- М.: Энергоатомиздат. 1987.- 456 с.- С.277-354.
36. Композиционные материалы: Справочник/ под ред. Д.М. Карпиноса.-К.: Наукова думка, 1985.- 592с.
 37. Копачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1981.-416с.
 38. Кутьков А.А., Гостева Л.М. Термофрикционные свойства фторопласта-4 и его композиции с латунным порошком в интервале 70-320 К// Трение и износ. - 1981 - Т.2. - № 1. - С. 38-42.
 39. Лагунов В.С. Антифрикционный композиционный материал на основе фторопласта-4// Машиностроитель. - 1995. - №10. - С.25-26.
 40. Лариков Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник/ под ред. Л.Н. Лариков, В. Н. Гриднев, В. В. Немошкаленко и др.- К.: Наукова думка, 1985.-438с.
 41. Миллер П. Д., Холидей И. В. Трение и износ титана// Машиностроение за рубежом: сб. пер. и обзоров иностр. лит.- М.: Машиностроение, 1959.-N 6.- С. 10-20.
 42. Мідак Л.Я., Сіренко Г.О. Антифрикційні властивості композиційних полімерних матеріалів на основі політетрафторетилену при терті по незміцненому і окисдованому титановому стопу// Тез. допов. X Української конференції з високомолекулярних сполук. - Київ, 12 - 14 жовтня 2004 р. - К.: Інститут хімії ВМС, 2004. - С. 219.
 43. Наушников А. Д. Азотирование титана и его сплавов при пониженном давлении: Автореферат канд. дисс. - Л., 1961.
 44. Новые материалы в технике/ Под ред. Тростянской Е. Б., Калачева Б. А., Сильвестровича С. Н.- М.: Химия, 1964.- 623 с.
 45. Особенности изнашивания композиционных антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена/ С.С. Пелишенко,

- О.В. Демченко, В.П. Семенченко, Л.Г. Богодист, Б.А. Зйчис, В.Н. Беляев// Мат-лы 6 Респ. конф. по высокомолекул. соед., 20 нояб.-2 дек., 1988. - Киев, 1988.-С.119-120.
46. Особенности процесса изнашивания ПТФЭ и композита на его основе/ А.Н. Сенатрев, В.В. Биран, В.В. Невзоров, В.Г. Савкин// Трение и износ. - 1989. -10. - №4. - С. 604-609.
47. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. - Л.: Химия, 1978. - 230с.
48. Пат. 2005741 Россия, МКИ С 08 I 5/16, С 08 Б 27/18, С 08 К 3/04. Антифрикционньш материал/ В.В. Ковалев, Е.А. Петров; НПО «Алтай». - №5020435/05; Заявл. 03.01.92; Оpubл. 15.01.94, Бюл. №1.
49. Пат. 2058439 Россия, МПК С25 Р 3/08. Электролит для электрохимического травления изделий из титана и стопов на его основе / П.Я. Косенко, А.В. Маслов, Б.П. Саушкин; Фирма Фихтех. №5002859/26; Заявл. 03.07.91; Оpubл. 20.04.96, Бюл. №11.
50. Пат. 6210807 США, МПК⁷ В 32 В9/00. Surface oxidation of a titanium or titanium alloy article / Hanshan Dong, Andrew Bloyce, Peter Harlow Morton, Thomas Bells. The Univ. of Birmingham. - № 09/214874; Заявл. 14.07.1997; Оpubл. 03.04.2001.
51. Пластические смазки и твердые смазочные покрытия/ Е.М. Никоноров, К.И. Климов, Е.М. Опарила, Л. Б. Проскуракова.- М.: Химия, 1969.
52. Повышение износостойкости наполненного политетрафторэтилена пум оптимизации содержания наполнителей/ Ю.К. Маппсов, Л.М. Гадиева, Л.Ф. Калистратова и др.// Трение и износ. - 1988. - Т.9. - №4. - С. 606- 616.
53. Полимерная композиция: А.с. 1578155 СССР, МКИ5С 08 Б 27/18, С 08 К 13/02. /В.П. Нестер, М.Ф. Соколовский, Л.И. Нестер, Л.П. Смык. -№4469612/23-05; Заявл. 01.08.88; Оpubл. 15.07.90, Бюл. №26.
54. Полимерная композиция на основе политетрафторэтилена:

- Заявка 472345. Япония, МКИ5С 08 Б 27/18, С 08 Б 79/08/ Умемото набору; Зну. Тн. Зну рурон к.к. - №2-186084; Заявл. 12.07.90; Оpubл. 06.03.92. - Кокай токке кохо. Сер 3(3). - 1992. - Т.28. - С. 375.
55. Попилов Л. Я. Новые материалы в судостроении.- М., 1966.260 с.
56. Пульцин Н. М. Титановые стопы и их применение в промышленности М-Л.: Машгиз, 1962.- 221 с.
57. РЖ Химия N 1.- 1967.-П-281.
58. РЖ Химия N 2.- 1967.- 2П266П.
59. РЖ Химия N 19.- 1966.- 19К99.
60. РЖ Химия N 22.- 1966.- 22П204.
61. Рябов С.Н., Астафьев И.Я. Исследование режимов процесса плазмодугового синтеза на физико-механические свойства пленок нитрида титана// Сб. науч. тр./Урал. гос. акад. путей сообщ. - 1997. - №1. - С.32-35.
62. Сенатрев А.Н., Смуругов В.А., Савкин В.Г. К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЗ// Трение и износ. - 1991. - Т.12. - №6. -С . 1023-1027.
63. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06.- К.: Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997.-431с.
64. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів// Композиційні полімерні матеріали. - 2003. - 25. - №1. - С.49 - 53.
65. Состояние и перспективы использования антифрикционных покрытий на титановых стопах / А.Ф. Аксенов, И.Е. Полищук, З.А. Кульгавий, А.С. Синьковский// Трение и износ. - 1982. - 3. - №3. - С. 421-427.
66. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ С 08 15/16; С 08 Б 27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник (Украина). - №4741996; Заяв. 3.10.89; Оpubл. 22.01.92.

- 67.Справочник по пластическим массам. В 2 т/ Под ред. В.М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина.- М.: Химия, 1975.- Т. 1.- 448 с.-Т. 2.- 568 с.
- 68.Справочник по пластическим массам. В 2-х томах/ Под ред. М.И.Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. - М.: Химия, 1967. - Т. 1. - 462 с.
- 69.Справочник по пластмассам: в 2т./ под ред. М. И. Барбара, В. М.Катаева, М. С. Акутина.-т.2-М.: Химия, 1969.-518 с.
- 70.Структура и износостойкость модифицированного ультрадисперсным графитом ПТФЗ// Ю.К. Машков, Л.Ф. Калистратова, Н.П. Калистратова, О.А. Мамаев // Омск. научн. вести. - 2000. - №11. - С. 65-67,147.
71. Структурная модификация и трибофизика наполненного ПТФЗ/ Ю.К. Машков, Л.Ф. Калистратова и др.// Физика, химия и механика трибосистем: Межвузовс. сб. научн. трудов. Иванов. гос. ун-т Иванова. -2002. -С . 49-58
- 72.Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов,В.М. Савинов, В.К. Беляков. - М.: Химия, 1975. - 256с.
- 73.Титановые стопы в машиностроении/ Б.Б. Чечулин, С.С. Ушаков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн.- Л.: Машиностроение, 1977.- 1822 с.
- 74.Фрикционные характеристики многослойных композиционных титан- алмазоподобных покрытий/ Я. Цуан, С.А. Чижик, А.Н Попов, С.В. Короткевич// Трение и износ. - 2004. - Т.25. - №5. - С. 523 - 529.
- 75.Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.:Госхимиздат, 1960. - 192 с.
- 76.Abboud J.H., West D.R.F. Ceramic-metalak composites produced by laser surface treatment // Mater Sci. And Technol. - 1989. - 5. - N7. - P. 725-728.
- 77.Baldwin D.I., Rove A.W. Lubrication of hieh temperatures with vo pordeposited Surfallo coatihgs. Traus ASME, 1961.- Д 83.- N 2.
- 78.Breakshrongh in lubrication "Mass Product".- 1966.- n 7.- p. 43-45.

79. Briscoe B.J, Evans P.D. The influence of asperity deformation conditions on the abrasive wear of γ -irradiated polytetrafluoroethylenes// *Wear*. - 1989. - 133. - № 1. - P. 47-64.
80. Ditiulis S.V. An XPS study of chemical interactions of the extreme pressure lubricant additive lead naphthenate with titanium compound surfaces// *Langmuir*. - 1995. - 11. - N3. - P.917-930.
81. Hwang Ying –Hwa, Lin Chun-I. Preparation of titanium nitride from direct nitridation of titanium//*J. Chem. Eng.Jap.* - 1998. - 31. - N2. - P.214-219.
82. Influence of the initial nitrogen content in titanium films on the nitridation and silicidation processes/ C. Jimenez, J. Perez-Rigueiro, L. Vasquez, M. Fernandez, R. Perez-Casero, J.M. Martinez-Duart// *Thin Solid Films*. - 1997. - 305. - N1-2.- P. 185-190.
83. Ismail I.K., Vangsness M.D. On the improvement of carbon fiber/matrix adhesion// *Carbon*. - 1988. - 26. - № 5. - P. 749-751
84. Lausmaa J., Rostlund T., McKellop H.A surface spectroscopic study of nitrogen ion-implanted Ti and Ti-6Al-4V wear against UHMWPE// *Surface and Interface Anal.* - 1990. - 15. - N5. - P. 328-336.
85. Millar R.D., Jesserys R.A., Prey H.L. *Metall progress*.- 1956.- 69, N 5.- p. 61.
86. Plasma and nitrides: Application to the nitriding of bulk titanium and titanium thin films deposited on silicon/ A. Gicquel, N. Laidani, P. Saillard, J. Amouroux// *ISPC-9: 9th Int. Symp. Proc.* - [Pugnochiusa], 1989. - Vol.1. — P.XIV.
87. Roberts R.W., Owens R.S. *Wear*.- 1963.-6.-p. 494.
88. Sliding wear properties of TiAl alloys with / without TiN coatings/ Y. Wang, Z. Qian, X.Y.Li, K.N. Tandon//*Surface and Coat. Technol.* - 1997. - 91. - N1-2.- P.37-42.
89. Tanaka K., Yamada Y. Influence of counterface roughness on the friction and wear of polytetrafluoroethylene- and polyacetalbased composites// *J. Synth. Lubr.* - 1988. - 5. - №2. - P. 115-131.
90. The correlation of wear behaviors and microstructures of graphite-PTFE composites studied by positron annihilation/ Yon Fengyuan,

- Wang Wenhua, Xue Qunji, Wei Long// J.Appl. Polym. Sci - 1996. – 61. – N7. – P.1231-1236.
91. Takadom J., Bennaani H.H. Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films// Surface and Coat. Technol.-1997. - 96. - N2-3. - P.272-282.
92. Tribologisch beanspruchbare Titanoberflächen// Galvanotechnik. -1998. - 89.-N11. -P.3742.
93. Triboschichten auf Titan// Galvanotechnik. - 1999. - 90. - N10. - P. 2824.
94. Whill E.L., Millar R.D. Lubrication Engineering. - 1958. - 14. - N 11.
95. Zhang Zhau-Zhu, Lie Wei-Min, Xue Qun-Ji. Effects of various kinds of fillers on the tribological behavior of polytetrafluoroethylene composites under dry and oil-lubricated conditions// J. Appl. Polym. Sci. – 2001.- 80. – N11. – P. 1891-1897.
96. Кузик І.М. Хемотрибологія композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену під час тертя по титанових стопах із захисним покриттям. – Дипл. робота на здобуття ОР магістр за спеціальністю 8.07.. хімія (науков. консультант проф. Сіренко Г.О.). – Прикарп.нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2009. – 70с.
97. Веселовский В.С. Угольные и графитные конструкционные материалы. – Москва: Наука, 1966. – 227с.
98. Герасимов В.Д. Переработка ароматических полиамидов // Дисер.канд.наук.: Москва: научно-исследов. Физико-химич. институт им. Л.Я. Карпова, 1970.
99. Кравец Н.И. и др. Влияние некоторых наполнителей на свойства термостойкого фенилона / Н.И. Кравец, А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько, С.И. Твердохлеб // республ. науч.-технич. конф. – Днепропетровск: ДХТИ – 21-22.06.1971. – Днепропетровск: Изд.-во «Зоря», 1971. – С.58-63.
100. Назаров Г.И., Сушков В.В. Теплостойкие пластмассы: Справочник. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208с.
101. Симамура С., Синдо А., Коцука К. и др. Углеродные волокна / Пер. с яп. Ю.М. Товмасына, под ред. Э.С. Зеленского. – Москва:

- Мир, 1978. – 304с.
102. Сиренко Г.А., Кутьков А.А. Прививка полисилоксановых цепей на поверхности полимеров при трении // Материалы республ. научно-технич. конф. «Применение материалов в качестве антифрикц. материалов. – Днепропетровск: Изд.-во «Зоря», 1971. – С.124-125.
 103. Сиренко Г.А., Пелех В.Л., Дробот О.С. Механические свойства однонаправленных волокон антифрикционного назначения // Материалы 2-й всесоюз. научно-технич. конф. «Прочность, жесткость и технологичность изделий из композиционных материалов». – Ереван: 13-16.11. 1984. – Т.3. – Ереван: Изд. Ереван. ун-та, 1984. – С.145-147.
 104. Соколов Л.Б. // Высокомол. соед., 1965. – Т.7 – С.601-605.
 105. Соколов Л.Б. и др.// Высокомол. соед., 1969. – Т.11 – С.1121-1132.
 106. Соколов Л.Б. и др.// Пластич. массы, 1967. – №9. – С.21-23.
 107. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Основы получения высокомолекул. Ароматич.полиамидов// Высокомол. соед., 1960. – Т.2 – С.698-703.
 108. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – Київ: Техніка, 1985. – 196с.
 109. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дисерт.док.техн.наук за спеціал. 05.16.06. – Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с. – (186 основ. л-ри).
 110. Фраюк Н.В. Фторорганічні сполуки та фторвмісні полімери // Курс.роб. за спеціал. «Хімія» (наук. консул., проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп.нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2007. – 45с.
 111. Добровольська М.М. Неорганічні полімери // Курс.роб. за спеціал. «Хімія» (наук. консул., проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника,

2008. – 54с.

112. Кузик І.М. Антифрикційні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при терті по титанових стопах із захисними покриттями (огляд літератури) // Курс.роб. за спеціал. «Хімія» (наук. консул., проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп.нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2007. – 51с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Авдеенко М.А. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода / М.А. Авдеенко, В.Д. Белогорский, Г.Н. Багров и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
2. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.
3. Айнбиндер С.Б. Антифрикционные свойства композиций на основе полимерных материалов, наполненных относительно твердыми наполнителями // Трение и износ. – 1982. – Т.3.– №4. – С. 610-620.
4. Айнбиндер С.Б. Введение в теорию трения полимеров/ С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина – Рига: Зинатне, 1978. – 224 с.
5. Айреман К. Зависимость теплопроводности полимеров от их строения, температуры и предыстории [Текст.: моногр.] / К. Айрман // Химия и технология полимеров. – 1962. – № 7. – С. 53-56.
6. Антифрикционная композиция флубон-15: А.с. 1244933 СССР, МКИ С08J5/16, С08L27/18 / [Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С.Кононюк].– № 3697338; Заяв. 30.11.83; Опубл. 1986. – Бюл. № 26.
7. Антифрикционные термостойкие полимеры / [Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов]. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
8. Антифрикционный материал: А.с. 1467893 СССР, МКИ В32В3/12; D04C5/00, F16C33/12. / [Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник, А.М. Сиренко]. – Опубл. 1988.
9. Антифрикционный материал: А.с. 1635523 СССР, МКИ С08J5/16; С08L27/18; С08K13/00. / [Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Ящук]. – Опубл. 1990.
10. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час

тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.11. – № 1. – 2010. – С. 224-239.

11. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1978. – 320с.

12. Бабицкий Ю.М. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии / Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский // Изв. АН СССР. – Сер. Неорганические материалы. – 1985. – Т.21, №5. – С.739-743.

13. Бажант В. Силиконы / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски – Москва: Госхимиздат, 1960. – 710 с.

14. Базюк Л.В. Вплив параметрів графітів на антифрикційні та механічні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду // «Наукові дослідження – теорія та експеримент ‘2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 19-21 травня 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.9. – С. 84-85.

15. Базюк Л.В. Вплив типу і форми наповнювачів на теплофізичні властивості композитів на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду / Л.В. Базюк, В.П. Свідерський // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. V. – С. 47-54.

16. Базюк Л.В. Залежність зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів графітів / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. XI Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Дніпропетровськ, 1-5 жовтня 2007. – Дніпропетровськ: Інститут хімії високомолекулярних сполук, 2007. – С. 74.

17. Базюк Л.В. Залежність показників фізико–механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих

волокон / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. VI Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС-2008». – м. Київ, 30 вересня – 3 жовтня 2008. – Київ: Інститут ВМС НАН України, 2008. – С. 74.

18. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №4.– 2011. – С. 1026-1038.

19. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №1.– 2012. – С. 244-258.

20. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2011. – Вип. XIII. – С. 102-121.

21. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XIV. – С. 130-148.

22. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №2.– 2012. – С. 528-543.

23. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: 5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя

Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XV. – С. 109-131.

24. Бартенеv Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. – Москва: Химия, 1972. – 240 с.

25. Басов В.П. Хімія / В.П. Басов, В.М. Радіонов – Київ: Каравела, 2005. – 320с.

26. Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. – Москва: Наука, 1972. – 204 с.

27. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов /Пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского / Под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408с.

28. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус – Ленинград: Наука, 1983. – 328 с.

29. Білий О.В. Фізична і колоїдна хімія / О.В. Білий, Л.М. Біла. – Київ: Вища школа, 1981.-128 с.

30. Богатин О.Б. Идентификация эффективного коэффициента теплопроводности композиционных покрытий / О.Б. Богатин, Н.П. Старостин // Трение и износ. – 1988. – Т.9.– №4. – С. 642-646.

31. Болотин В.В. // Механика полимеров, 1975. – №1. – С. 126-133.

32. Боуден Ф.П. Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. под ред. И.В. Крагельского. / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.

33. Браутман Л. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. /Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока. – Москва: Мир, 1978. – Т.5. – 486 с.

34. Будник А.Ф. Критерий выбора наполненных полимеров для узлов трения с абразивом/ А.Ф. Будник, Е.И. Бондаренко // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Обеспечение надежности узлов трения машин». Ворошиловград, 1988. – С.79.

- 35.** Будник А.Ф. Проблемы повышения абразивостойкости полимерных материалов / Тез. докл. науч.-техн. конф. «Применения композиционных материалов в узлах трения технологического оборудования». – Хмельницький, 1986. – С. 6-7.
- 36.** Будник А.Ф. Пути повышения абразивной стойкости наполненных полимеров / Тез. докл. III Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Композиционные полимерные материалы – свойства, производство и применение». – Москва, 1987. – С. 79.
- 37.** Будник А.Ф., Сіренко Г.О. Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією // Тез. Допов. науково-техн. Кліф. «Применение композиционных материалов в узлах трения технологического оборудования». – Хмельницький, 1986.
- 38.** Будник А.Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена: Дис. канд. техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1993. – Київ. 132с.
- 39.** Будницкий Ю.М. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов. (сост.) / Ю.М. Будницкий, Г.М. Данилова-Волковская – Москва: Изд-во РХТУ, 2003. – 19 с.
- 40.** Булгак И.А. Интеркалированные графиты / И.А. Булгак, А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1986. – 3с.
- 41.** Бунин К.П. Графитизация / К.П. Бунин, А.А. Баранов. // БСЭ. – 1972. – №7. – С.261.
- 42.** Василенко С.М. Основи тепломасообміну: Підручник / С.М. Василенко, А.І. Українець, В.В. Ольшевський – Київ: НУХТ, 2004.– 250 с.
- 43.** Власов В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. / В.М. Власов. – Москва, 1987. – С.5.

- 44.** Волков С.Д. Статистическая механика композитных материалов. / С.Д. Волков, В.П. Ставров. – Минск: Белорус. Гос. ун-т, 1978. – 206с.
- 45.** Волокнистые композиционные материалы /Пер. с англ. Г.С.Петеленой, И.Л. Светловой; под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: Мир, 1967. – 284с.
- 46.** Волощук М.Ю. Теплофізичні властивості антифрикційних матеріалів на основі термостійких полімерів / М.Ю. Волощук, Л.В. Базюк // Тези допов. ІХ Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 14-16 травня 2008р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т. Г. Шевченка, 2008. – С. 196.
- 47.** Вплив концентрації вуглецевого, базальтового волокон і графіту на теплопровідність та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Полімерний журнал. – 2006. – Т.28, №3. – С. 214-222.
- 48.** Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення композитів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Матеріали V Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – Київ, травень 2010 р.: Київ: НТУУ «КПІ», 2010. – С. 91-92.
- 49.** Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Орієнтовані карбопластики / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 2. – С. 317-326.
- 50.** Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Карбопластики за ХМА-технологією / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 4. – С. 692-701.

- 51.** Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів. Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.
- 52.** Глазов В.М. Основы физической химии / В.М. Глазов – Москва: Высшая школа, 1981. – 456 с.
- 53.** Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. / В.І. Гомонай. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
- 54.** Горшков В.И. Физическая химия / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – Москва: Издательство Московского университета, 1986. – 263 с.
- 55.** Горяинова А.В. Фторопласты в машиностроении / [А.В. Горяинова, Г.К. Божков, М.С. Тихонова] – Москва: Машиностроение, 1971. – 232с.
- 56.** Графитованная ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С.56-60.
- 57.** Гриневич Р.В. Специализированные машины трения / Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 33-36.
- 58.** Даниэльс Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Оберти. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.
- 59.** Дослідження зносостійкості і теплопровідності деформованого композиційного матеріалу флубон–15 // Сіренко Г. О., Вельбой В. П., Кириченко Л. М., Свідерський В. П. Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля „Проблеми сучасного машинобудування”. – Хмельницький: ТУП. – 1996. – С. 83-84.
- 60.** Дудукаленко В.В. Выбор структуры трехфазного карбопластика для износостойких уплотнений / В.В. Дудукаленко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Сб. науч. Трудов «Химическое машиностроение: расчет, конструирование, технология». – Київ, 1992. – С. 94-100.

- 61.** Дудукаленко В.В. О пластических свойствах материала, содержащего пластинчатые включения. / В.В. Дудукаленко, Н.Н. Лысач // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. – №1. – 1980. – С. 103-109.
- 62.** Дудукаленко В.В. О пластичности композиционного материала, содержащего сферические включения. / В.В. Дудукаленко, В.В. Мешков // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. №5. – 1983. – С. 109-112.
- 63.** Дудукаленко В.В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей. / В.В. Дудукаленко // СФ ХПИ, Сумы, 1990. – С. 1-10.
- 64.** Дудукаленко В.В., Минаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. ПММ, 1970. – Т.34. – Вып. 5. – С. 942-944.
- 65.** Дудукаленко В.В., Шаповалов С.П. // Применение композиционных материалов на полимерной и металлической матрицах. – Пермь, 1985. – С.23-24.
- 66.** Дульнев Г.Н. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. 1. Базовая модель неоднородной среды / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1983. –Т. 45. – № 3. – С. 443-451.
- 67.** Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Ленинград: Энергия, 1974. – 264с.
- 68.** Дульнев Г.Н. К определению проводимости в наполненных гетерогенных системах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1979. – Т. 37, № 2. – С.657-660.
- 69.** Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия. / [К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова] – Москва: Высшая школа, 1990.
- 70.** Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии. / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман – Москва: Metallurgy, 1979. – 368 с.

- 71.** Зажигает Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. / [Л.С. Зажигает, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков] – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.
- 72.** Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10. – № 4. – С.929-934.
- 73.** Залежність інтенсивності зношування композитів від природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна під час тертя без мащення / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 84-85.
- 74.** Залежність теплофізичних властивостей від температури для багатокомпонентної композиції на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 3. – С. 486-494.
- 75.** Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей композиційних матеріалів з концентрацією багатокомпонентних наповнювачів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 2. – С. 357-366.
- 76.** Зеленов Ю.В. // Заводская лаборатория. – 1969. – №29. – С. 86-88.
- 77.** Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник. / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 2000. – 320 с.
- 78.** Зиновьев Е.В., Левин А.Л., Бородулин М.М., Чичинадзе А.В. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник / Под ред. А.В. Чичинадзе. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208 с.

- 79.** Ивлев Д.Д. Теория идеальной пластичности. / Д.Д. Ивлев. – Москва: Наука, 1966. – С.5.
- 80.** Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
- 81.** Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. –Москва: Мир, 1982. – 278 с.
- 82.** Исикава Т. Углеродные волокна. / Т. Исикава. – Хёмэн, 1970. – Т.9. – № 8. – С. 543-560.
- 83.** Использование компьютерной системы для исследований температурных зависимостей теплофизических характеристик материалов / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, С.В. Балашов, А.А. Балашов // Компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах: Материалы международной научно-практической конференции, Новочеркасск, 25 ноября 2000 г. – Новочеркасск: Набла, 2000. – Ч.5. – С. 19-20. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / С.В. Балашов, Н.П. Жуков, В.И. Ляшков, Н.Ф. Майникова, В.В. Орлов // Вестн. ТГТУ, 2001. – Т.7. – №1. – С. 35-43.
- 84.** Использование ламинарных соединений графита с хлористым железом в качестве наполнителя полимерных систем / В.В. Коршак, М.Е. Вольпин, И.А. Грибова и др. // Пласт. массы. – 1973. – № 1. – С. 20-23.
- 85.** Исследование влияния напряженности электростатического поля и содержания коллоидного графита на теплопроводность фторопласта / И.А. Бубликов, П.А. Бударин, А.Н. Шейко, Ж.И. Беспалова, Л.Г. Мирошниченко // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: 2 Международная научно-техническая конференция, Вологда. – 19-22 апр., 2000: Материалы конференции. – Ч.1. Вологда: Изд-во ВоГТУ, 2000. – С. 139-142.

- 86.** Ільницький Р. В. Електрохімічна інтеркаляція нанодисперсного діоксиду титану літієм. – Канд. дис. кандидата фізико-математичних наук. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – 01.04.2004. – Фізика колоїдних систем. – 165 с.
- 87.** Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія / Л.І. Каданер – Київ: Вища школа, 1983. – 287 с.
- 88.** Караванович Л.В. Аналіз концентраційної залежності теплопровідності композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену, ароматичного поліаміду і полііміду / Л.В. Караванович, В.П. Свідерський // Тези доповід. X Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 12-14 жовтня 2004. – Київ: Інститут хімії ВМС, 2004. – С. 207.
- 89.** Караванович Л.В. Вплив природи, дисперсності графітів на теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі полііміду ПМ-69 // Тези допов. V Регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – м. Дніпропетровськ, 2-4. 06. 2003р. – Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний ун-т, 2003. – С. 77.
- 90.** Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних полімерних матеріалів // Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 20-21. 05. 2003р. – Київ: НАНУ, 2003. – С. 127.
- 91.** Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену з різними наповнювачами // Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 21-22. 05. 2003р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т.Г. Шевченка, 2003. – С. 26-27.
- 92.** Караванович Л.В. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі поліімідів та ароматичних поліамідів, наповнених порошком графіту і вуглецевими волокнами // Тези

допов. Звітної наукової конференції викладачів, аспірантів кафедр та студентів Прикарпатського ун-ту імені Василя Стефаника за 2002р. – м. Івано-Франківськ, 15-23. 04. 2003р. – Івано-Франківськ: Прикарпатський ун-т імені Василя Стефаника, 2003. – С. 37.

93. Караванович Л.В. Теплофізичні властивості політетрафторетилену з двокомпонентним наповнювачем / Лілія Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – Київ: Українська видавнича спілка, 2004. – Вип. 4. – С. 67-71.

94. Караванович Л.В., Тараненко С.М. Встановлення кореляційного зв'язку між антифрикційними та теплофізичними властивостями багатокомпонентної полімерної композиції / Л.В. Караванович, С.М. Тараненко // Тези допов. I Міжнародної науково-технічної конференції студентів і аспірантів «Хімія і сучасні технології». – Дніпропетровськ, 26-28. 05. 2003р. – Дніпропетровськ: Український державний хіміко-технологічний ун-т, 2003. – С. 110-111.

95. Карапєтьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапєтьянц, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1981. – 632 с.

96. Карапєтьянц М.Х. Химическая термодинамика. / М.Х. Карапєтьянц. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.

97. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник. - Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.

98. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. / Л.М. Качанов. – Москва: Наука, 1969. – С.5.

99. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. / В.А. Киреев. – Москва: Химия, 1978. – 624 с.

100. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев – Москва: Химия, 1975. – 776 с.

101. Кнорре Д.Г. Физическая химия / [Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов] – Москва: Высш. шк., 1981. – 328 с.

102. Кобец Л.П. // Механика полимеров. – 1978. – № 3. – С. 430-436.

- 103.** Кобец Л.П. // Механика полимеров. –1978. – №6. – С. 1005-1010.
- 104.** Коваленко Н.А. Исследование физико-механических свойств композиций на основе ПТФЕ с углеродными наполнителями / Н.А. Коваленко, И.М. Черский // Мех. композ. матер. – 1991. – №1. – С. 14-19.
- 105.** Комисаров Ю.А. Математическое моделирование тепло- и электропроводности структурно-неоднородных полимерных композиций / Ю.А. Комисаров, Ю.В. Зеленев, К.Б. Тлебаев // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент. 2003: Тезисы докладов. – Т.3. – Казань: Типогр. «Центр операт. печ.», 2003. – С. 414.
- 106.** Композиционные материалы. [Справочник] / Под ред. Д.М. Карпиноса. – Київ: Наук. думка, 1985. – 592с.: 57 ил., 319 табл. – Библиогр.: С. 564-588 (505 назв); Предм. указ.: С. 589-592.
- 107.** Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. / А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974. – 376с.: ил. (191 рис.). – Табл. 68. – Список литературы: в конце разд. (539 ссылок).
- 108.** Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. / О.І. Кононський – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
- 109.** Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн – Москва: Наука, 1978. – 832 с.
- 110.** Коршак В.В. Термостойкие полимеры. –Москва: Наука, 1969. –С.12-14.
- 111.** Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – Москва: Наука, 1970. – 420 с.
- 112.** Костенко Г.М. Технічна термодинаміка. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420 с.
- 113.** Коттрел А. Прочность материалов / А. Коттрел // Механические свойства новых материалов. – Москва: Мир, 1996. – С. 7-20.

- 114.** Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ. / [И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов] – Москва: Машиностроение, 1987. – С.5.
- 115.** Крагельский И.В. Трение и износ. – 2-е изд. перераб. и доп. / И.В. Крагельский – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
- 116.** Краснов А.П. Химическое строение полимеров и триботехнические превращения в полимерах и наполненных системах / А.П. Краснов, И.А. Грибова, А.Н. Чумаевская // Трение и износ. – 1997. – Т.18. – №2. – С. 258-279.
- 117.** Краснов К.С. Физическая химия. / К.С. Краснов. – Москва: Высш. шк., 1995. – Ч.1. – 512с.; Ч.2. – 332 с.
- 118.** Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия. / [И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый] – Київ: Вища шк., 1983. – 296 с.
- 119.** Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.
- 120.** Краткий справочник химика. – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: С.548. – Предмет. указ.: С. 549-559.
- 121.** Крейт Ф. Основы теплопередачи / Ф. Крейт, У. Блэк – Москва: Мир, 1983.– 512 с.
- 122.** Кузишин О.В. Створення нових мастильних композицій та поліфункціональних присадок на основі полігліколів та рослинних олив для надвисокого тиску // Дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2014.
- 123.** Крыжановский В.К. Износостойкие реактопласты. / В.К. Крыжановский. – Москва: Химия, 1984. – С.3.
- 124.** Кузишин О.В. Формування та властивості наноплівки з неорганічних та органічних рідин на металевих поверхнях під час динамічного контакту при надвисоких тисках // Дис. на здоб. наук.

ст. к.ф.-м. н. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2014. – Додатки: С. 8-21.

125. Кузьмин А.А. О выборе критериев оценки герметизирующей способности полимерных материалов / А.А. Кузьмин, А.С. Тимощук // Рук. деп. в НИИТЭХИМ №465 ХП-Д-81. – С. 3.

126. Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. – Москва: Химия, 1964-66. - Т. 1 – 624с.; Т. 2 – 656с.

127. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе – Москва: Атомиздат, 1979.– 416 с.

128. Лабай В.Й. Тепломасообмін / В.Й. Лабай. – Львів: Тріада-Плюс, 1998. – 255 с.

129. Ларииков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов [для научн. работников, инжен. и констр., работ. в области физики тв. тела, физ. металлург., механики, физико-химии, технологии неорг. материалов, а также для препод. и студ. старших курсов техн. факультетов] / Л.Н. Ларииков, Ю.Ф. Юрченко. – Київ: Наук. думка, 1985. – 438с.: 75 ил., 294 табл., приложения: С. 400–413. – Библ. список: С. 414-430 (317 назв).

130. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.

131. Левин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. МТТ, 1976. – №6. – С. 137-145.

132. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева – Київ: Наук. думка, 1972. – 196 с.

133. Ліпатніков В.Є. Фізична і колоїдна хімія. / В.Є. Ліпатніков, К.М. Козаков. – Київ: Вища шк., 1983. – 198 с.

134. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. / А.Б. Лукьянов – Москва: Химия, 1988. – 288 с.

- 135.** Лыков А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков – Москва: Энергия, 1972. – 560 с.
- 136.** Люпис К. Химическая термодинамика материалов. / К. Люпис – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.
- 137.** Макеев В.В. Теплоемкость неупорядоченных систем с сильными кулоновскими корреляциями. // Труды 6 Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган, 21-24 окт. 2002 г. – Курган: Изд-во Курган гос. ун-та, 2002. – С. 57.
- 138.** Мартинсон Е.Н., Плещенко Е.Г. Вакуумные материалы. // БСЭ. – Т.4. – 1971. – С.245-246.
- 139.** Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. / П.М. Маршев. – Москва: Высшая школа, 1967. – 151 с.
- 140.** Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы. – 1974. – Т.10, №2. – С.2240-2241.
- 141.** Методика статистичних оцінок ступенів лінійності (нелінійності) кореляційних зв'язків та адекватності математичних моделей при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 21-23.
- 142.** Методика статистичних оцінок ступенів прийняття або відкидання нульових гіпотез відносно закону розподілу та рівності двох дисперсій і середніх при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент '2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 18-20 травня 2009. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2009. – Т.8. – С.34-37.
- 143.** Методика статистичних оцінок ступенів рівності ряду генеральних дисперсій та математичних сподівань при

дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Розвиток наукових досліджень» 2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 23-25 листопада 2009 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т. 6. – С. 51-54.

144. Мідак Л.Я. Фізико-хімічні та антифрикційні властивості композитів термотривких полімерів під час взаємодії з титановими сплавами // Дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2006. – 240с.

145. Методы определения физико-механических и теплофизических свойств углеродных волокон в продольном и поперечном направлениях / П.И. Золкин, Х.М. Аберяхимов, И.А. Дмитриев, И.М. Маркелова // Моск. междунар. конф. по композитах, 14-16 ноября 1990г. – Тез. допов. – Ч.1. – Москва: 1990. – С. 169-170/

146. Михеев М.А. Основы теплопередачи. 2-е изд. / М.А. Михеев, И.М. Михеева – Москва: Энергия, 1977.– 344 с.

147. Мідак Л.Я. Фізико-хімічні та антифрикційні властивості композитів термотривких полімерів під час взаємодії з титановими сплавами. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарпат. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2006. – 240с.

148. Мідак Л.Я. Формування тонких плівок з політетрафторетилену на металевих поверхнях / Л.Я. Мідак, Л.В. Базюк // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – м. Івано-Франківськ, 7-12 травня 2007. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – Т.2. – С. 121-122.

149. Мікульонок І.О. Полімерні композиційні матеріали. Визначення теплофізичних властивостей. // Хім. пром-сть України. – 2003. – №5. – С.25-28.

- 150.** Многомодельный метод неразрушающего теплофизического контроля структурных превращений в полимерных материалах / М.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Ю.Л. Муромцев, С.А. Чех // Вестн. ПГТУ. – 2003. – Т.9. – №2. – С. 4-35.
- 151.** Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, А.Г. Ковальова – Львів: Світ, 1994. – 270 с.
- 152.** Мюллер П. Таблицы по математической статистике. / [П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм]. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.
- 153.** Налимов В.В. Статистические методы планирования экспериментов. / В.В. Налимов, Н.А. Чернова – Москва: Наука, 1965. – 340 с.
- 154.** Некоторые физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе фторопласта-4 и кокса / В.М. Барановский, А.А. Хомик, Т.В. Ляшко, С.И. Бондаренко и др. // Трение и износ. – 1990. – Т.11.– №5. – С. 878-881.
- 155.** Николаев Л.А. Физическая химия. / Л.А. Николаев, В.А. Тулупов – Москва: Высшая школа, 1967. – 523 с.
- 156.** Никулин И.Л. Стенд для определения теплофизических характеристик материалов // Вестн. ПГТУ прикл. мат. и мех., 2004. – №1. – С. 19-21.
- 157.** Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен – Москва: Химия, – 1978 – 230 с.
- 158.** Новиков И.И. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах / И.И. Новиков, В.П. Захаренко, Б.С. Ландо – Ленинград: Машиностроение, 1981. – 238 с.
- 159.** Нурканов Е.Ю. Компьютерное моделирование плотной упаковки композиционных материалов / Е.Ю. Нурканов, Р.М. Кадушников, Д.А. Бекетов // Уральский государственный технический университет – УПИ. Электромеханика и управляемые электромеханические системы // Вестник Уральского

государственного технического университета. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2000. – С. 241-244.

160. О шаровом температурном поле внутри тела кубической формы / Т.А. Семенова, В.М. Фокин, Г.П. Бойков // Вестн. Волгоград. гос. архит.-строит. акад. – Сер. тех. науки. – 2001. – №1. – С. 126-127.

161. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // Техн. физики. – 1951. – Т.21. – №6. – С.667-685.

162. Определение оптимального расхода смазки цилиндров установок полиэтилена / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – № 1. – С. 19-21.

163. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // «Розвиток наукових досліджень' 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 46.

164. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3.– 2011. – С. 727-747.

165. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел / Пер. с англ. А.А. Абрикосова / Р. Пайерлс. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – 259 с.

166. Паншин Ю.А. Фторопласты / [Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская] – Ленинград: Химия, 1978. – 231 с.

- 167.** Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / [К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шеффер и др.] – Москва: Мир, 1977. – 287 с.
- 168.** Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.
- 169.** Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. / О.М. Полтораки. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320 с.
- 170.** Прогнозирование теплофизических свойств полимерных композиционных материалов с учетом модельных представлений / В.М. Барановский, С.В. Темникова, А.В. Черенков, Т.П. Зеленева, Ю.В. Зеленев // Пласт. массы. – 2004. – №3. – С. 13-18.
- 171.** Протодюков И.А. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. / И.А. Протодюков, С.Р. Богданов. – Ленинград: Химия, 1983. – 400с.
- 172.** Свідерський В.П. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна. / В.П. Свідерський, О.І. Федоришин // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія. – № 1. – 2001. – С. 118-132.
- 173.** Свідерський В.П. Дослідження теплофізичних властивостей поліімиду, наповненого графітовими матеріалами / В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія.– Київ: Українська видавнича спілка, 2002. – Випуск 2. – С. 70-75.
- 174.** Свідзинський А.В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. / А.В. Свідзинський. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83 с.
- 175.** Свойства конструктивных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В. П. Соседа. – Москва: Металлургия, 1975. – 336 с.
- 176.** Семиохин И.А. Физическая химия. / И.А. Семиохин. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.

- 177.** Сенатрев А.Н. К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЭ / А.Н. Сенатрев, В.А. Смуругов, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 1991. – Т.12. - №6. – С. 1023-1027.
- 178.** Сигорский В.П. Математический аппарат инженера / В.П. Сигорский. – Київ: Техніка, 1977. – 768 с.
- 179.** Сиренко Г.А. Абразивное изнашивание наполненных полимеров в уплотнительных узлах нефтегазового и нефтехимического оборудования / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. 5 Всесоюзн. науч.-техн. совещания по уплотнительной технике. – Сумы, 1988. – С. 43.
- 180.** Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Межвуз. сб. “Машиностроение и металлообработка”. – Київ: «Вища школа», 1977. – №20. – С.44-45.
- 181.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики для износостойких уплотнений в среде с абразивом / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Современные проблемы триботехнологии. - Николаев, 1988. – С.125-127.
- 182.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. / Г.А. Сиренко – Київ: Техніка, 1985. – 195 с.
- 183.** Сиренко Г.А. Стратегия создания абразивостойкого композиционного материала, смоделированного сферическими и эллипсоидными частицами / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник // Сб. науч. трудов «Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем. – Київ, 1990. – С. 20-26.
- 184.** Сиренко Г.А. Теплопроводность углетекстолитов / Г.О. Сиренко, О.С. Дробот, В.П. Свидерский // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – Т.22, №1. – С. 43-46.
- 185.** Сирено Г.А. Управление физико-химическими характеристиками композитных материалов с целью повышения износостойкости / Г.А. Сиренко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник //

Тез. докл. науч.-техн. конф. «Качество и надежность узлов трения». – Хмельницкий, 1992. – С. 88.

186. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06.- Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997.– 431 с.

187. Сіренко Г.О. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.О.Сіренко, А.С. Будник, О.В Шийчук // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, 2002. – Вип.ІІІ. – С.55-83.

188. Сіренко Г.О. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – № 2. – С.93-101.

189. Сіренко Г.О. Вплив параметрів графітів на зносостійкість композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 2. – С. 397-404.

190. Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 165-174.

191. Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. VI. –№ 3. – С. 36-45.

192. Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності /

Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Тези допов. Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – м. Очаків, 17-19. 09. 2003р. – Хмельницький: Технологічний ун-т Поділля, 2003р. – С. 27-28.

193. Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на зношування і коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №3. – С. 107-117.

194. Сіренко Г.О. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.7. – №2. – 2006. – С.274-288.

195. Сіренко Г.О. Дослідження впливу технологічних параметрів та твердого мастила на тертя, зношування та інші механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак // Полімерний журнал. – 2004.– Т.26. – №3.– С. 186-195.

196. Сіренко Г.О. Залежність відносної зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу частинок графіту / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент ‘2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 24-26 листопада 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.7. – С. 99-100.

197. Сіренко Г.О. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С. 601-610.

198. Сіренко Г.О. Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів / Г.О.

Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. - № 3. – С. 557-563.

199. Сіренко Г.О. Залежність фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від параметрів розподілу волокон за довжинами / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 4. – С. 541-549.

200. Сіренко Г.О. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів / Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук // Композиційні полімерні матеріали. – 2001.– Т. 25. – №1. – С. 49-53.

201. Сіренко Г.О. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, О.В. Шийчук. // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. – Сер. Хімія, Вип. III. – 2002. – С. 55-83.

202. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 1. Залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3.– 2011. – С. 197-207.

203. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду, наповнених графітами / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Полімерний журнал. – Т. 27. – № 4. – 2005. – С. 272-277.

204. Сіренко Г.О. Утворення та властивості поверхневих плівок під час фрикційного контакту пари полімерний композит-метал / Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.В. Базюк // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2009. –Т.II – С. 261-264.

- 205.** Скоропанов А.С. Пенообразный графит / А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1987. – 3 с.
- 206.** Скоропанов А.С. Термически расщепленный графит/ А.С. Скоропанов, И.А. Булгак, Г.И. Курневич // Докл. Беларус. республ. научно-технич. совещания «Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создание прогрессивных материалов». – Минск, 10-11. 02. 1988. – Минск, 1988. – С. 48.
- 207.** Скоропанов А.С. Термозащитное покрытие из термически расщепленного графита / А.С. Скоропанов, С.А. Альфер // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1984. – 3 с.
- 208.** Соколкин Д.В. Механика деформирования и разрушения структурно неоднородных тел. / Д.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – Москва, 1984. – 146 с.
- 209.** Солтис Л.М. Вплив нано- та мікрошорсткості поверхні твердих тіл, змодельованих випадковим полем, на фізико-хімічні контактні явища // Дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2012. – 329с.
- 210.** Солтис Л.М. Фізико-хімічні трибоконтатні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2012. – 329 с.
- 211.** Спиридонов А.А. Планирование эксперимента: Уч. пособ. / [А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев]. – Свердловськ: Изд. Урал. политех. ин-та, 1975. – 150 с.
- 212.** Способ определения коэффициента теплопроводности полимеров / [Ивановский В.А.]: Пат. 2180440 (Россия), МПК7 G01N25/18. Тамбов. воен. авиац. инж. ин-т. – №2000100440/28; Заявл. 06.01.2000; Опубл. 10.03.2002.

- 213.** Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171, МКИ С 08 J5/16; С 08 L 27/18 / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник – №4741996; Заяв. 3.10.89; Опубл. 22.01.92.
- 214.** Справочник по пластическим массам / Под ред. С.В. Шуцкого, А.В. Голубева, К.Н. Власова и др. – Москва: Химия, 1967. – 285 с.
- 215.** Справочник по пластическим массам. В 2-х том. / Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Москва: Химия, 1975. – Т.1. – 448 с., – Т.2. – 568 с.
- 216.** Справочник по пластическим массам. У 2-х томах. Т.1. / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – Москва: Химия, – 1967. – 463с.; Т.2. / Под ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. – Москва: Химия, – 1969. – 518 с.
- 217.** Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
- 218.** Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.
- 219.** Стромберг А.Г. Физическая химия. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высшая школа, 1988. – 496 с.
- 220.** Стукач А.В. Взаимосвязь триботехнических и тепловых характеристик для наполненного полиамида / А.В. Стукач, О.Ф. Киреенко, Ю.А. Фадин // Трение и износ, 2004. – Т.25. – №5. – С. 539-541.
- 221.** Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / В.З. Бродский, Л.И. Бродский, Т.И. Голикова и др. – Москва: Металлургия, 1982. – 752 с.
- 222.** Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию. / М.М. Тененбаум. – Москва: Машиностроение, 1976. – 271 с.
- 223.** Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Ф. Вельбой, Л.М. Кириченко // Композиционные полимерные материалы. – 1992. – Т.14 – С. 43-45.

- 224.** Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов: Справочник / Под ред. Ю.С. Липатова. – Київ: Наукова Думка, 1983.
- 225.** Теплофизические свойства смазочных материалов при их переходе у состояние граничных слоев / В.А. Смуругов, И.О. Деликатная, Т.Г. Чмыхова, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 2002. – Т.23. – №4. – С. 455-459.
- 226.** Теплофізичні властивості металів та стопів: залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон // «Розвиток наукових досліджень' 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 45.
- 227.** Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1975. – 240 с.
- 228.** Термостойкие ароматические полиамиды / [Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков] – Москва: Химия, 1975. – 254 с.
- 229.** Техническая термодинамика / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472 с.
- 230.** Технологія та антифрикційні властивості карбонізованих вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді / М.Б. Складанюк, Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний ун-т імені Василя Стефаника, 2009. –Т.ІІ – С. 268-271.
- 231.** Тиканиси Кунио. Коге дзайре. – Т.5. – № 29. – С. 29-34.
- 232.** Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. / В.Б. Тихомиронов – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 262с.

- 233.** Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. / В.Б. Толстогузов – Москва: Наука, 1967. – 192 с.
- 234.** Трение и износ в вакууме / И.В.Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с;
- 235.** Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.
- 236.** Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1978. – Кн.1. – 400 с.
- 237.** Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1979. – Кн.2. – 358 с.
- 238.** Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.
- 239.** Федорченко А.М. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика // Теоретична фізика / А.М. Федорченко – Київ: Вища школа, 1993. – Т. 2. – 415 с.
- 240.** Физическая химия. / Под ред. Б.П. Никольского. – Ленинград: Химия, 1987. – 880 с.
- 241.** Физическая химия. В 2-х кн. / [К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.] – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
- 242.** Фізична та колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.– Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
- 243.** Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. / А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.

- 244.** Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламелярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С.201-222.
- 245.** Фляйшер Г. Управление зносом и надежностью – главная задача триботехники / Г. Фляйшер // Теория трения, износа и проблемы стандартизации. – Брянск, 1978. – С. 171-180.
- 246.** Фролов Ю.Г. Физическая химия. / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
- 247.** Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – 368с.
- 248.** Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая мас-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280с.
- 249.** Чегодаев Д.Д. Фторопласты. / Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская– Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192 с.
- 250.** Чепель Н.И. Теплопроводность композиционных материалов, имеющих разные свойства компонентов / Н.И. Чепель, А.В. Чигарев, Ю.В. Чигарев // Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. н. – 1991. – №3. – С. 109-112.
- 251.** Чепурний М.М. Основи технічної термодинаміки / М.М. Чепурний, С.Й. Ткаченко – Вінниця : Поділля-2000, 2004. – 358 с.
- 252.** Черкасова Л.Н. Влияние структуры на теплопроводность полимеров [Текст.: моногр.] / Л.Н. Черкасова. // Журнал физической химии. – 1959. – Т.33. – № 9. – С. 63-66.
- 253.** Чех А.С. Контроль структурных превращений у полимерных материалах. // 7 Научная конференция ТГТУ, Тамбов, 23 – 24 апр., 2002: Пленарные доклады и тезисы стендовых докладов. – Ч.1. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2002. – С. 56.
- 254.** Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А.Ф. Чудновский. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. Л-ры, 1962. – 456 с.

- 255.** Чумак В.Л. Фізична хімія: Підручник / В.Л. Чумак, С.В. Іванов – Київ: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.
- 256.** Шаповалов С.П. //Динамика и прочность машин. – Харьков, 1985. – Вып. 41. – С. 34-38.
- 257.** Шаповалов С.П. Проектирование трехфазных композитов и исследование напряжений в элементах структуры. Дис. канд. ф.-м. наук. – Харьков, 1987. – 172 с.
- 258.** Шаповалов С.П. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения / С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Тез. докл. респуб. науч.-техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии-92». – Курск, 1992. – С. 117.
- 259.** Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256 с.
- 260.** Эрган С., Ментсер М. Реакции углерода с двуокисью углерода и парами воды // Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – С. 210-265.
- 261.** Эткинс П. Физическая химия / П. Эткинс – Москва: Мир, 1980. I том – 580 с., II том – 584 с.
- 262.** Bajiuk L.V. Thermophysical Properties of Metals and Polymer Compositions (Review) / L.V. Bajiuk, H.O. Sirenko // Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – V. 14, N 1. – P. 21-27.
- 263.** Bazyuk L.V. Effekt of graphites and carbon fibers parameters on wear syability and physical–mechanical properties of composite materials based on polytetrafluoro-ethylene and aromatic polyamide / L.V. Bajyuk, H.O. Sirenko, O.V. Shyichuk // Abstracts of V Polish–Ukrainian conference Polymers of special applications. – Poland, Radom, 17–19 June, 2008. – Radom: Święta Katarzyna, 2008. – P. 19.
- 264.** Bean A.K., Newman K.S. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. and Chem. Solids – 1972. – V.53. – N2. – P. 255-258.
- 265.** Brandon D.B. I.S.A. Journal, 1959. – V.7. –N 6.

- 266.** Decarlis A. Determination of the effective thermal conductivity tensor of heterogeneous media using a self-consistent finite element method: application to the pseudo-percolation thresholds of mixtures containing nonspherical inclusions / A. Decarlis, M. Jaeger, R. Martin // *J. Heat Transfer*, 2000. – V.122. – N1. – P. 171-175.
- 267.** Foreman P. J. The measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of polymers and composites. //1st Inf. Conf. Therm. Charact. Polym., Windermere, 9 – 10 Apr., 1990. – [Brandford], 1990 – P. 8-13.
- 268.** Fridrich K. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts / K. Fridrich // *Friction and wear polymer composites*. Amsterdam e.a., 1986. – P. 233-287.
- 269.** Gupta Murlidhar. Modelling the effective thermal conductivity in polydispersed bed systems: A unified approach using the linear packing theory and unit cell model / Murlidhar Gupta, Jin Yang, Christian Can. Roy. // *J. Chem. Eng.* – 2002. – V.80. – N5. – C.830-839.
- 270.** Hisano K. Simultaneous measurement of specific heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity by thermal radiation calorimetry / K. Hisano, S. Sawai, K. Morimoto // *Int. J. Thermophys*, 1999. – V.20. – N2. – P. 733-742.
- 271.** Ho Kai. Simultaneous determination of thermal conductivity and specific heat for refractory materials / Kai Ho, Robert D. Pehlke // *J. Amer.Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – N8. – P. 2316-2322.
- 272.** Hashin Z. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. / Z. Hashin, S. Strikman. // *J. Appl. Phys.* – 1962. – N33. – P. 1514-1517.
- 273.** Hashin Z. Analysis of composite materials a survey / Z. Hashin // *Trans. ASME: J. Appl. Mech.*, 1983. – Vol.50. – N3. – P. 481-505
- 274.** Islam R. Thermal conductivity of fiber reinforced composites by the FEM / R. Islam, A. Pramila // *J. Compos. Mater.* – 1999. – V.33. – N18. – P. 1699-1715.1/23

- 275.** Itaru Mita. Thermally stable polymers / Mita Itaru // *J. Chem. Soc. Jap (Ind. Chem. Sec.)*. – 1970. – V.73. – N 7. – P. 1961-1971.
- 276.** Kerner E.N. The electrical conductivity of composite materials / E.N. Kerner // *Proc. Phys. Soc N69B*, 1956. – P. 802-807.
- 277.** Lerouille O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // *Phys. Status Solid (a)*. – 1981. – Vol.67, №1. – P.177-180.
- 278.** Lim T.S. Unified practical bounds for the thermal conductivity of composite materials // *Matter. Lett.*, 2002. – V.54. – № 2-3. – C.152-157.
- 279.** Price Duncan M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites / M. Price Duncan, Mark Jarratt // *Thermochim. acta*. – 2002. – T.392-393. – P. 231-236.
- 280.** Semnard Vosteen. Zum nassen Wärme durch gang an rieselfähige Schüttgüter bei der Kontakt – trocknung // *Chem.-Ing.-Techn.* – 1990. – V.62. – №8. – C. 676-677.
- 281.** Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and grafites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. –Bechlenem, 1971.–P. 83-84.
- 282.** Sirenko H. Thermophysical properties of metals and polymer compositions / H. Sirenko, L. Baziuk // «*Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*» – V.5. – № 8(65). – 2013. – C. 52-58.
- 283.** Tan T.V., Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon / T.V. Tan, W.K. Tice // *Phil. Mag.* – 1976. – Vol.34, №4. – P.615-618.
- 284.** he thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibres / N.C. Gallego, D.D. Edie, B. Nysten, J.P. Issi, J.W. Treleaven, G.V. Deshpande // *Carbon*. – 2000. – V.38. – N7. – P. 1003-1010.
- 285.** Thermochemical study on the properties of polyimide BPADA-m-PDA / Yong-Ji Song, Shuang-He Meng, Fu-Dong Wang, Cai-Xia Sun, Zhi-Cheng Tan // *Thermochim. acta*. – 2002. – V.389. – №1 – 2. – C. 19-24.

- 286.** Thermophysical properties of metals and polymer compositions (review) / Sirenko H.O., Baziuk L.V., Sviderskiy V.P., Talankin B.O. // Сб. научн. тр. Междунар. научн. - практ. конф. «Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов». – Пенза: ПГУАС, 2012. – С. 47-52. – ISBN 978-5-9282-0816-5.
- 287.** Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes / Yu.M. Zhorov/ – Moskov: Mir, 1987. –520 p.
- 288.** Складанюк М.Б. Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією // Дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2015.
- 289.** Подгорный А.Н. и др. Ползучесть элементов машино-строительных конструкций / Подгорный А.Н., Бортовой В.В., Гонторовский П.П. и др. / Под ред. Подгорного А.Н. – Київ: Наукова Думка, 1984. – 263с.
- 290.** Гуцуляк Б.М. Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури: Довідник / Гуцуляк Б.М., Татарчук Т.Р., Сіренко Г.О., Верста-Ядлош О.М., Луцишин Н.І. / За ред. Б.М. Гуцуляка та Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Третьак І.Я., 2009. – 206с.
- 291.** Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V. English-Russian-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of antifriction polymers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Play, 2004. – 250 page.
- 292.** Сиренко Г.А. и др. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246с.
- 293.** Сіренко Г.О. Властивості мастильних матеріалів під час надвисоких тисків / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин /

За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Петраш К.Т., 2015. – 334с.

294. Сіренко Г.О., Складанюк М.Б., Комашко О.В. Фізико-хемія та технологія органічних і неорганічних карбонових волокон: Монографія / За ред. Сіренко Г.О. та Комашко О.В. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2019. – 170с.

295. Сіренко Г.О. Фізичні методи дослідження речовин: Атлас ІЧ та ЯМР – спектрів. Ч.І. ІЧ – спектри: Навчально-методичний посібник. – 2-ге вид., стереотипне / Г.О. Сіренко, Г.Я. Стефанюк, Д.А. Фундюр, М.І. Мартинюк, Н.В. Шмальцер. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2017. – 108с.

296. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: монографічний підручник (спеціальний курс лекцій) / За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2017. – 508с.

297. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості металів та сплавів: Монографія / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк / За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230с.

298. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості полімерних композитів: Монографія / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський / За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292с.

299. Сіренко Г.О., Складанюк М.Б. Фізична хімія. Фізична та хемічна термодинаміка: Курс лекцій – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2019. – 242с.

300. Яремчук В.С., Свідерський В.П. Теоретичні основи теплотехніки: Навч. посіб. у 2-х ч. – Ч.І. Технічна термодинаміка. – Хмельницький: Вид. Хмельн. нац. ун-ту, 2019. – 512с.

301. Гречанюк В.І. Фізична хімія і хімія силікатів: Підручник. – Київ: Вид. Кондор, 2006. – 432с.

302. Карлин А.В. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / Карлин А.В., Рейхсфельд В.О., Каган Е.Г и др. / За ред. Рейхсфельда В.О. – Ленинград: Химий, 1973. – 176с.

- 303.** Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. – Москва: Госхимиздат, 1960. – 711с.
- 304.** Милс Р.Н., Льюис Ф.М. Силиконы / Пер. с англ. В.И. Пахомова. – Москва: Химия, 1964. – 256с.
- 305.** Базальто–волоконистые композиционные материалы и конструкции: Сборник научных трудов / Ответств. ред. Я.С. Подотритач. – Київ: Науково думка, 1980. – 244с.
- 306.** Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия / Под ред. В.В. Сеницына / Пер. с англ. С.Д. Ключнева. – Москва: Химия, 1967. – 320с.
- 307.** Вайнштейн В.Э., Трояновская Г.И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. – Москва: Машиностроение, 1968. – 180с.
- 308.** Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. – Москва: Наука, 1966. – 227с.
- 309.** Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения. – Ленинград: Машиностроение, 1968. – 140с.
- 310.** Галил-оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. – Москва: Химия, 1968. – 235с.
- 311.** Голубец В.М., Пашечко М.И. Износостойкие покрытия из евтектики на основе системы Fe-Mn-C-V. – Київ: Наукова Думка, 1989. – 160с.
- 312.** Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – Изд. 2-е, доп. и перероб.: Учеб. пособие. – Москва: Высш. школа, 1972. – 320с.
- 313.** Гуменюк Л.О. Компютерне моделювання процесу формування дисперсних матеріалів: Автореф. дис. к.т.н. за спец. 05.02.01 «Матеріалознавство». – Луцьк: Держ. техн. ун-т, 2000. -18с. (наук. кер. проф., к.т.н. Рудь В.Д.).
- 314.** Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология: Учебник. – Москва: Химия, 1980. – 368с.

- 315.** Джура У.Я. Фізико-хімія поверхні карбонових волокон: мас-спектральна аналіза: Автореф. диплом. роботи на здобуття магістра (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп.нац.ун-т ім. Василя Стефника, 2006. – 15с.
- 316.** Карролл-Порчинский Ц. Материалы будущего: Термостойкие и жаропрочные волокна и волокнистые материалы / Пер. с. англ под ред. Н.В. Михайлова. – Москва: Химия, 1966. – 239с.
- 317.** Катц Н.В. Металлизация тканей. – Изд. 2-е, испрв. и доп. – Москва: Легкая индустрия, 1972. – 143с.
- 318.** Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Физическая химия и химия кремния. – 2-е узд., перероб. и доп.: Учебник / Под ред. О.К. Ботвинкина. – Москва: Гослитиздат по строител. материалам 1957. – 264с.
- 319.** Кнунянц И.Л., Фокин А.В. Мир фторуглеродов (новые соединения фтора) / Ред. В.А. Поздышев. – Москва: Знание, 1968. – 64с.
- 320.** Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии (каталог-справосник) / Ред. В.П. Соседова и Г.А. Соккера. – Москва: Институт «Цветметинформация», 1970. – 72с.
- 321.** Конструкционные материалы на основе графита: Сборник трудов № II / Отв. ред. С.Е. Вяткин. – Москва: Металлургия, 1966. – 192с.
- 322.** Конструкционные материалы на основе графита: Сборник трудов № III / Отв. ред. С.Е. Вяткин. – Москва: Металлургия, 1967. – 215с.
- 323.** Конструкционные материалы на основе графита: Сборник трудов № IV / Отв. ред. А.М. Сигарев. – Москва: Металлургия, 1969. – 208с.
- 324.** Конструкционные материалы на основе графита: Сборник трудов № VI / Отв. ред. А.М. Сигарев. – Москва: Металлургия, 1971. – 192с.

- 325.** Курепа А.С. Механізми процесів акумулювання електричної енергії на межі розділу активованого вугілля з електролітом: Автореф. дис. к.ф.-м.н. за спец. 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2013. – 21с. (наук. кер. к.х.н. Бахматюк Б.П.).
- 326.** Курта С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: Навчальний посібник – Івано-Франківськ: Вид. ПНУ ім. Василя Стефаника, 2012. – 299с.
- 327.** Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук: Монографія. – Івано-Франківськ: Вид. ПНУ ім. Василя Стефаника, 2008. – 262с.
- 328.** Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник. – Изд. 2-е перероб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494с.
- 329.** Опыт применения фторопластов в машиностроении // Материалы Латвийского республ. семинару – июль 1968г. / Под ред. А.Д. Яковлева. – Рига: Латв. республ. ин-т научно-техн. информации и пропанагды, 1969. – 80с.
- 330.** Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия // Труды Всесоюз. научно-исследоват. ин-ту нефте-перероб. пром. (ВНИИ НП). – Вып. XI / Ред. коллег.: Е.М. Никоноров, К.И. Климов и др. – Москва: Химия, 1969. – 288с.
- 331.** Проблемы трения и изнашивания // Республ. межведом. научно-технич. сборник / За отв. ред. Г.А. Прейса. – Київ: Техніка, 1974. – 184с.
- 332.** Свойства и применение антифрикционных самосмазывающихся материалов / Сборник центр. науч. – исследов. ин-ту информ. и технико-эконом. исследов. цветной металлургии / Под ред. Л.Б. Хрисановой и Б.Д. Белогорского. – Москва: ЦНИИЦМ, 1970. – 146с.
- 333.** Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В. Матеріалознавство: Тлумачний словник: в 2-х томах. – Т.1 (А-М) / За ред.. Я.А. Криля. – Львів: «Новий світ-2000», 2011. – 432с.

- 334.** Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В. Матеріалознавство: Тлумачний словник: в 2-х томах. – Т.2 (Н-Я) / За ред. Я.А. Криля. – Львів: «Новий світ-2000», 2011. – 452с.
- 335.** Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – Київ: Наукова думка, 1967. – 234с.
- 336.** Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – Москва: Химия, 1973. – 144с.
- 337.** Малиновский Г.Т. Масляные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием. – Москва: Химия, 1988. – 190с.
- 338.** Михайлов В.М., Пенский В.Н., Уфимцев Н.Г. Производство мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. – Москва: Химия, 1972. – 136с.
- 339.** Назаров Г.И., Сушкин В.В. Теплостойкие пластмассы: Справочник. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208с.
- 340.** Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски / Пер. с англ. С.В. Бухарова, С.Г. Кулик, Т.И. Чалых, В.Г. Шевченко; под ред. П.Г. Бабаевского. – Москва: Химия, 1981. – 736с.
- 341.** Підгаєцька М.М. Теоретичні та прикладні аспекти технології та властивостей неорганічних полімерів: Автореф. диплом. роботи магістра за спец. 8.070301 «Хімія» (наук. керів. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2010. – 19с.
- 342.** Свойства и применение фторуглеродных пластиков: Обзор зарубежных данных / Состав. Цаллагова З.С. / Ред. Ельяшевич А.И., Чегодаев Д.Д. – Ленинград: Химия, 1967. – 97с.
- 343.** Современные композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока / Пер. с англ. Г.С. Петелиной, В.Н. Грибкова, С.И. Троянова; За ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1970. – 672с.

- 344.** Промышленные фторорганические продукты: Справочник / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др.. – Ленинград: Химия, 1990. – 464с.
- 345.** Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Э.М. Левеной; под. ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1964. – 916с.
- 346.** Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры / Пер. с яп. Ю.М. Товмасына, под. ред. Э.С. Зеленского. – Москва: Мир, 1987. – 304с.
- 347.** Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В.В. Коршака. – Москва: Наука, 1966. – 248с.
- 348.** Фельдман Д.И., Дубровский Р.И. Изготовление и эксплуатация деталей из новых антифрикционных углеродистых материалов, работающих без смазки // Обзоры по международной тематике № 3/42-70. – Москва: Госинти, 1970. – 38с.
- 349.** Фраюк Н.В. Фторорганічні сполуки та фторвмісні полімери // Курсова робота за спеціал. «Хімія» (наук. консульт. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарпат, нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2007. – 45с.
- 350.** Хазен М.М., Матвеев Г.А. Теплотехника: Учеб. Пособие. – Москва: Высшая школа, 1981. – 480с.
- 351.** Химическая модификация эластомеров и латексов: Сб. науч. трудов. – Москва: ЦНИИТ Энефтеххим, 1988. – 140с.
- 352.** Крупа Н.І. Реологічні та антифрикційні властивості поліорганосилоксанів // Дипломна робота магістра за спеціал. 8.070301 «Хімія» (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2004. – 121с.
- 353.** Бонер К. Дж. Производство и применение консистентных смазок / Пер. с англ. А.П. Чочиа / Под ред. В.В. Сеницына. – Москва: Госнаучтехиздат нефтяной и горно-топливной лит., 1958. – 704с.

- 354.** Гринюк Н.І. Літературний огляд: Номенклатура та синтез силіційорганічних сполук // Курсова робота за спец. «Хімія» (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2003. – 124с.
- 355.** Мохняк Л.М. Вплив поліорганосилоксанів на властивості ароматичного поліаміду // Дипломна робота на освітній рівень магістра (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2008. – 68с.
- 356.** Симовонюк Л.М. Стисливість мінеральних олив і поліорганосилоксанів // Дипломна робота на освітній рівень спеціаліста (наук. керів. професор, д.т.н. Сіренко Г.О.). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2008. – 52с.
- 357.** Миренко Г.А., Кутьков А.А. Прививка полисилоксановых цепей на поверхностях полимеров при трении // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Применение полимеров в качестве антифрикционных материалов». – Днепропетровськ: Изд. ДХТИ, 1971. – С. 124-125.
- 358.** Мандзюк И.А., Сиренко Г.А. Демфирующие покрытия на основе кремнийорганического каучука // Тезисы докладов «Второй республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений». – Львів: 1975. – Київ: Наукова думка, 1975. – С.75.
- 359.** Сиренко Г.А., Пелех Б.Л., Дробот О.С. Механические свойства однонаправленных волонитов антифрикционного назначения // Материалы второй всесоюзной научно-технической конференции «Прочность, жесткость и технологичность изделий из композиционных материалов». – Ереван: 13-16.11.1984г. – Т.Ш. – Ереван: Изд. Ереванского университета, 1984. – С.145-147.
- 360.** Кравец Н.И., Трофимович А.Н., Приходько О.Г., Твердохлеб С.И. Влияние некоторых наполнителей на свойства термомтойкого фени лона // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Применение полимеров в качестве

антифрикционных материалов». – Днепропетровск 21-22.06.1971. -
Днепропетровск: Изд. ДХТИ, 1971. – С.58-63.

Навчально-наукове видання

СІРЕНКО Геннадій Олександрович
СКЛАДАНЮК Марія Богданівна

Термотривкі полімери

Підручник

Літературний редактор – *Сіренко Г. О.*
Технічний редактор – *Складанюк М. Б.*
Комп'ютерна верстка – *Складанюк М. Б.*
Коректор – *Голіней О. М.*
Макет обкладинки – *Голіней О. М.*

Підписано до друку 27.09.2021. Формат 60x84/8
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 46,5
Наклад 100. Зам. № 107

Видавець: Супрун В. П.
м. Івано-Франківськ, вул. Володимира Великого, 12а/Х
тел./ф.: (0342) 71-04-40, e-mail: printsv@ukr.net
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ІФ № 25 від 17.10.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О. М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64