

УДК 621.762.222

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук

Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену

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

Приведений математичний опис процесу подрібнення і змішування вуглецевих волокон і термостійких полімерів при надвисоких швидкостях до утворення суміші їх порошоків з об'ємним розподіленням розмірів частинок за законом Вейбулла або гамма-законом. Показано, що міцність при розтягу, відносне подовження при розриві та питома ударна в'язкість композиту на основі політетрафторетилену залежать від параметрів розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технології отримання композиції.

Ключові слова: композити, політетрафторетилен, вуглецеві волокна, параметри розподілу, розподіл Вейбулла, гамма-розподіл, міцність при розтягу, відносне подовження при розриві, питома ударна в'язкість.

L.V. Bazyuk, H.A. Sirenko, O.V. Shyichuk

The Influence of Parameters Distribution of the Carbon Fibers on the Physic-mechanical Properties from for Composite on the base of the Polytetrafluoroetelene

*'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The basis of chemical and mechanical and activation technology are shredding and mixing carbon fibers and thermo stable polymers at top speeds up to formation of compound of powders with according to Weibull's law and gamma law. Tensile strength, breaking elongation and specific impact viscosity for composite on the base of the polytetrafluoroetelene are shown to be depended on parameters distribution for long of the carbon fibers and technology receiving of the composite.

Key words: composite, polytetrafluoroetelene, carbon fiber, parameters distribution, Weibull's distribution, gamma distribution, tensile strength, breaking elongation, specific impact viscosity.

Стаття поступила до редакції 11.09.2008 ; прийнята до друку 23.10.2008.

Вступ

Вуглецеві (карбонові) волокна (ВВ), які застосовують для наповнення антифрикційних полімерів та металів за хіміко-механо-активаційною технологією [1,2], мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів та деформацій. Відносна подовженість вуглецевих волокон при розтягуванні знаходиться в межах 0,3–3,5%

(меншим температурам термообробки відповідає більша подовженість).

Крихкість таких матеріалів приводить до варіації або розкиданості властивостей за елементами об'єму та за зразками внаслідок випадкових локальних збурювальних напруг і випадкового розподілу неоднорідностей в об'ємі волокон [3]. Це позначається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу і по довжині волокон [4–8].

Міцність і модуль пружності ВВ залежать від довжини і площі поперечного перерізу [7].

Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю і технологією вихідних волокон і додатково збільшується при їх термообробці [9,10]. Властивості ВВ багато в чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняються для різних партій однієї марки як за середнім показником, так і за дисперсією [4]. Розподіл міцності ВВ за елементами об'єму, в жмуті і між партіями підпорядковується ймовірному закону Вейбулла [4], а для окремих волокон – нормальному закону [6,10]. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [6].

Оцінка щільності ймовірностей числового розподілу вуглецевих волокон за довжинами карбополімеру на основі епоксидної смоли + 55% стрічки ЛУ-2 після випробувань мікропластика на розтягування та карботекстоліту на основі епоксидної смоли + 60% вуглецевої тканини УТ-2 після тертя показала, що розподіли волокон за довжинами при руйнації розривом та зношуванням близькі і підпорядковуються ймовірному числовому розподілу Вейбулла або гамма-закону.

Згідно з [11], можна прийняти процеси зміни довжин вуглецевих волокон в часі при дробленні в дробарках, млинках, дисмембраторі і дезінтеграторі ланцюжковими марковськими. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон частинок за розмірами при дробленні. Граничний розподіл за довжинами вуглецевих волокон при дробленні є двопараметричним і за формою близький до розподілу Вейбулла або гамма-розподілу [2,11].

Мета даної роботи полягала в тому, щоби встановити залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів об'ємного (масового) теоретичного розподілу вуглецевих волокон.

І. Розподіл волокон за довжинами

Оскільки властивості полімерного композиту визначаються об'ємним (масовим) розподілом волокон за довжинами, то знайдемо зв'язок між числовим і об'ємним (масовим) розподілом Вейбулла і гамма-розподілом.

1. Щільність ймовірностей числового розподілу Вейбулла за довжинами вуглецевих волокон визначається за [12,13]:

$$\varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], \quad l \geq 0, \quad (1)$$

де α, δ – параметри розподілу Вейбулла.

Математичне сподівання величини $E_1(l)$ і дисперсія $\sigma_1^2(l)$ числового розподілу за довжинами вуглецевих волокон становлять [12,13]:

$$E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right), \quad (2)$$

$$\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

де $\Gamma(x)$ – гамма-функція [12].

Із (1) випливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами волокон:

$$P_1(l) = \frac{l}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], \quad l \geq 0. \quad (4)$$

Введемо нову змінну

$$t = \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta; \quad dl = \frac{\alpha}{\delta} t^{\frac{1}{\delta}-1} dt, \quad (5)$$

Тоді $\psi(t) dt = P_1(l) dl$;

$$\psi(t) = \frac{P_1(l) dl}{dt} = \frac{1}{t^{\frac{1}{\delta}}} \exp(-t), \quad t \geq 0; \quad (6)$$

t розподілена за гамма-законем з параметрами

$$\lambda = 1; \quad \theta = 1 + \frac{1}{\delta}; \quad (7)$$

математичним сподіванням

$$\begin{aligned} M_1(l) &= \int_0^\infty l P_1(l) dl = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty l \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \left\{ \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] \right\} dl = \\ &= \frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{2}{\delta}} \exp(-t) dt = \frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \\ &= \frac{\alpha^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{E_1(l)} = \frac{2\alpha \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)} \end{aligned} \quad (8)$$

та дисперсією

$$\begin{aligned} D_1(l) &= M_1(l^2) - [M_1(l)]^2 = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \times \\ &\times \int_0^\infty l^2 \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] dl - [M_1(l)]^2 = \\ &= \frac{\alpha^2}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{3}{\delta}} \exp(-t) dt - \left[\frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 dl = \\ &= \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

2. Щільність ймовірностей числового гамма-розподілу за довжинами волокон визначається за [12,13]:

$$\varphi_2(l) = \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0, \quad (10)$$

де λ, θ – параметри гамма-розподілу.

Математичне сподівання величини $E_2(l)$ і дисперсія $\sigma_2^2(l)$ числового гамма-розподілу за довжинами вуглецевих волокон визначаються за формулами [12,13]:

$$E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda}, \quad (11)$$

$$\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (12)$$

Із (10) випливає щільність об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)} l^\theta \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0. \quad (13)$$

Позначимо $\theta_m = \theta + 1$; $\lambda_m = \lambda$, тоді

$$P_2(l) = \frac{\lambda_m^{\theta_m}}{\Gamma(\theta_m)} \exp(-\lambda_m l), \quad l \geq 0, \quad (14)$$

де математичне сподівання $M_2(l)$ і дисперсія $D_2(l)$ об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон буде визначатися так:

$$M_2(l) = \frac{\theta_m}{\lambda_m} = \frac{\theta+1}{\lambda} = E_2(l) + \frac{1}{\lambda}; \quad (15)$$

$$D_2(l) = \frac{\theta_m}{\lambda_m^2} = \frac{\theta+1}{\lambda^2} = \sigma_2^2(l) + \frac{1}{\lambda^2}. \quad (16)$$

Для усереднення емпіричних даних розподілу волокон за довжинами при технологічних операціях будемо користуватися цими законами, перевіряючи відповідність емпіричного розподілу теоретичному за критеріями хі-квадрат Пірсона та омега-квадрат [14]. Узагальнений аналіз розподілу вуглецевих волокон за довжинами проведений в [15].

II. Об'єкти та методи досліджень

1. **Об'єкти досліджень.** Досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини із застосуванням суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали в природному газі CH_4 при $723 \pm 20\text{K}$ шляхом протягування через руркову піч „Таммана” зі швидкістю 10м/год . У підсумку отримували частково карбонізовану тканину УТ-4 з такими характеристиками [1,19]: розривне навантаження (5см смужки) тканини $100\text{--}160\text{Н/см}$ (по основі) та $15\text{--}30\text{Н/см}$ (по підканню), вміст карбону $60\text{--}70\%$, бору $0,2\%$, фосфору $0,5\%$, золи $1,5\%$; міцність волокна при розриві $0,2\text{--}0,3\text{ГПа}$, модуль пружності волокна $3\text{--}4\text{ГПа}$, відносне подовження при розриві $4,5\text{--}6,5\%$, діаметр волокна $11\text{--}14\text{мкм}$, коефіцієнт теплопровідності $0,08\text{--}0,09\text{Вт/(м·К)}$. Подальшим відпалюванням тканини УТ-4 в атмосфері CH_4 при $1123 \pm 50\text{K}$ отримували

карбонізовану тканину УТМ-8 з такими характеристиками [1,19]: розривне навантаження тканини $70,0\text{--}240\text{Н/см}$ (по основі) та $20\text{--}100\text{Н/см}$ (по підканню), вміст карбону $60\text{--}70\%$, сполук бору $3,0\text{--}3,6\%$, сполук фосфору $3,0\text{--}3,6\%$, золи $21\text{--}26\%$; міцність волокна при розриві $0,52\text{--}0,6\text{ГПа}$, модуль пружності волокна $27\text{--}47\text{ГПа}$, діаметр волокна $10\text{--}12\text{мкм}$, коефіцієнт теплопровідності $0,08\text{--}0,12\text{Вт/(м·К)}$.

В якості полімерних порошків використовували політетрафторетилен „фторлон-4” [16,17] та ароматичний поліамід „фенілон С-2” – продукт поліконденсації метафенілендіаміну та дихлорангідридів ізофталевої (60%) та терефталевої (40%) кислот [18]. Композиція складалася з 20% порошку вуглецевого волокна та 80% порошку полімеру.

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

Для більш тонкого і надтонкого подрібнення інгредієнтів і змішування композиції застосовували дробарку з швидкообертливими подовими робочими органами МРП-1 при 7000 об./хв .

3. **Лінійний аналіз дисперсії волокон.** Для вирішення завдання лінійного аналізу вихідних і дроблених волокон 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 $0,2\text{ мкм}$, діапазон кроків при скануванні 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 – $20\text{--}25$, кількість частинок $5000\text{--}6250$) і підбір ймовірного закону розподілу за критеріями хі-квадрат та омега-квадрат. Для порошків композицій волокон з полімерами додатково досліджували розміри частинок на мікроскопі з рухомих моноклем з поділками $0,5\text{мкм}$). Величина відносної квадратичної помилки при обчисленні частинок, що обумовлена випадковим розподілом їх в просторі, дорівнювала:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\%, \quad (17)$$

де $N=5000\text{--}6250$ – загальна кількість підрахованих частинок.

Таким чином, відносна квадратична похибка обчислення частинки була в межах $\delta=1,41-1,27\%$ відповідно.

4. Усереднення емпіричного розподілу волокон. Дослідження емпіричних числових розподілень за довжинами волокнистих наповнювачів у полімерах показало, що при використанні дробарок типів дисембратор, дезінтегратор, МРП-1, ці розподіли усереднюються теоретичними законами Вейбулла і гамма-розподілу.

На рис.1 показано емпіричний розподіл (у вигляді гістограми, яка є графічною оцінкою щільності ймовірностей розподілу) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 при частоті обертання ножів 120с^{-1} , діаметрі ножів $0,345\text{м}$ і максимальній лінійній швидкості 127м/с . При побудові гістограми розмах варіювання вибіркових даних розбивали на 20 інтервалів. Для кожного інтервалу розраховували частоту $\omega_i(l)$, що дорівнювала кількості спостережень в інтервалі n_i для обсягу вибірки N :

$$\omega_i(l) = \frac{n_i}{N} \quad (18)$$

Так як інтервали мали різну довжину, то емпіричною оцінкою щільності ймовірностей розподілу за довжинами вибрали частість:

$$w_i(l) = \frac{\omega_i(l)}{\Delta l_i} = \frac{n_i}{N\Delta l_i}, \quad (19)$$

де Δl_i – довжина i -го інтервалу.

Усереднення цих даних здійснено ймовірними законами Вейбулла і гамма-розподілу, а також пов'язані з числовими розподілами об'ємні (масові) відповідні розподіли за довжинами.

5. Дослідження фізико-механічних властивостей композитів на основі ПТФЕ. Міцність при розтягу ($\sigma_{\text{вк}}$) та відносне подовження при розриві ($\epsilon_{\text{к}}$) досліджували на зразках у вигляді кілець (втулок) діаметрами 50×40 і висотою 10мм на машині „Інстрон” із швидкістю руху повзуна $0,25\text{см/хв.}$ за ГОСТ 11262–80; питому в'язкість при ударі ($A_{\text{к}}$) досліджувала на копрі Каста на зразках у вигляді пальців діаметром 10мм і довжиною 70мм за ГОСТ 4647–80. Перед випробуванням зразки кондиціонували 24 год. при $296 \pm 1\text{К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$ згідно ГОСТ 10681–75. Дослідження проводили при $296 \pm 1\text{К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$

Таблиця

Коефіцієнти кореляцій величин показників властивостей композиту на основі ПТФЕ + 20% вуглецевого волокна з параметрами об'ємного (масового) розподілу вуглецевих волокон за довжинами *

Показник	Розподіл Вейбулла		Гамма-розподіл	
	α , мкм	δ	λ , мкм ⁻¹	θ
$\sigma_{\text{вк}}$, МПа	0,90/0,97	0,62/0,34	-0,98/-0,98	-0,79/0,49
$\epsilon_{\text{к}}$, %	-0,96/-0,99	-0,47/-0,24	0,99/0,99	0,89/-0,30
$A_{\text{к}}$, кДж/м ²	-0,83/-0,89	-0,65/-0,54	0,93/0,91	0,70/-0,68

* Чисельник – при введенні на змішування довгих волокон; знаменник – при введенні на змішування попередньо подрібнених волокон.

III. Результати та обговорення

1. Розподіл вихідних волокон при подрібненні.

При подрібненні вихідних вуглецевих волокон довжиною $3-15\text{мм}$, отриманих при подрібненні на ножовій дробарці, які мають нормальний розподіл за довжинами, в дробарці МРП-1 при частоті обертання ножів 117с^{-1} , діаметрі ножів $0,205\text{м}$ і максимальній лінійній швидкості 75м/с , протягом $3-30\text{хв.}$ зі збільшенням часу подрібнення відбувається перехід від нормального розподілу до об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (а) або гамма-розподілу (б) за довжинами волокон (рис.2). При цьому розподіл за довжинами стає вузьким

і об'ємна частка основної фракції волокон зміщується в ділянку малих довжин: від $250-750$ до $50-200\text{мкм}$ (рис.2). Як видно з рис.2, за 30хв. подрібнення досягається граничний розподіл.

2. Розподіл волокон при змішуванні полімерної композиції.

Дослідження розподілу волокон за довжинами при змішуванні порошку ПТФЕ з вуглецевими волокнами 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). 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. При зростанні часу подрібнення від 3 до 30хв. відбувається зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 243 до 78мкм і від 180 до 62мкм відповідно. При введенні довгих волокон змінюється закон розподілу за довжинами від нормального до гамма-розподілу і розподілу Вейбулла, при цьому зростання часу подрібнення від 3 до 30хв. приводить до зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 260 до 94мкм і від 200 до 76мкм відповідно.

Як видно з рис.3, при змішуванні довгих вуглецевих волокон з ПТФЕ за 30хв. не досягається граничний розподіл, в той же час при змішуванні коротких волокон для композиції з граничним розподілом волокон (30хв.) за 5хв. досягається граничний розподіл.

В присутності порошку твердого полімеру фенілон С-2 подрібнення волокон в МРП-1 відбувається інтенсивніше, ніж в присутності м'якого полімеру ПТФЕ (рис.4). Після 15хв. подрібнення практично досягається граничне подрібнення ВВ. Таким чином, параметри розподілу залежать від часу подрібнення і змішування та послідовності введення волокон в композицію.

Так, при введенні вихідних довгих вуглецевих волокон (3–15мм) в ПТФЕ і наступного змішування композиції в МРП-1 на протязі 3–30хв. параметри об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами зв'язані з часом змішування t_1 [хв.] рівняннями:

$$\alpha [\text{мкм}] = 534,9 - 41,59t_1 + 1,873t_1^2 - 0,029t_1^3; \quad (20)$$

$$\delta = 1,529 + 1,468 \cdot 10^{-1}t_1 - 1,103 \cdot 10^{-2}t_1^2 + 2,143 \cdot 10^{-4}t_1^3. \quad (21)$$

Ці ж параметри пов'язані з часом попереднього подрібнення t_2 [хв.] волокон в МРП-1 на протязі 3–30хв. і подальшого їх змішування 5хв. з порошком ПТФЕ рівняннями:

$$\alpha [\text{мкм}] = 528,4 - 31,34t_2 + 0,915t_2^2 - 0,011t_2^3; \quad (22)$$

$$\delta = 1,583 + 1,143 \cdot 10^{-1}t_2 - 7,981 \cdot 10^{-3}t_2^2 + 1,351 \cdot 10^{-4}t_2^3. \quad (23)$$

Відповідно, і властивості композицій 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, у той же час, як параметри розподілу волокон є інваріантними до типу дробарки та змішувача.

3. Зв'язок властивостей композиції з параметрами теоретичного розподілу.

Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості (A_k , кДж/м²), міцності при розтягу ($\sigma_{вк}$, МПа) та відносного подовження при розриві (ϵ_k , %)

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 [19]. Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона [20,21] у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \quad (24)$$

де $f_j(x_j)$ – будь-яка функція величини x_j .

Так як порядок розташування факторів x_1 і x_2 у виразі (24) впливає на точність обробки результатів експерименту, то виходили з того, що, чим більший вплив параметру x_j на y , тим менший був порядковий номер j . Силу впливу x_j на y визначали за абсолютною величиною коефіцієнта кореляції (табл.). Виявилось, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм⁻¹] сильніше впливають на y (A_k [кДж/м²]; $\sigma_{вк}$ [МПа]; ϵ_k [%]), ніж безрозмірні розподілу Вейбулла δ і гамма-розподілу θ .

Вигляд функції $f_j(x_j)$ і коефіцієнт a визначали за такою процедурою. За даними результатів експериментів будували емпіричний розподіл, осереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілом перевіряли за критерієм Пірсона [14]. Таким чином знаходили значення параметрів числового і об'ємного (масового) розподілу Вейбулла α , δ та гамма-розподілу λ , θ дискретних вуглецевих волокон за довжинами.

Вигляд функції f_j вибирали за допомогою побудови емпіричних ліній регресії y у такій послідовності. За даними (A_k , $\sigma_{вк}$ і ϵ_k та α , δ і λ , θ) будували залежність y від x_1 (α , λ). Емпірична лінія регресії показала, що у всіх випадках функцію $f_1(x_1)$ варто шукати у вигляді параболи другого порядку:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2, \quad (25)$$

де коефіцієнти b_0 , b_1 , b_{11} знаходили за методом найменших квадратів.

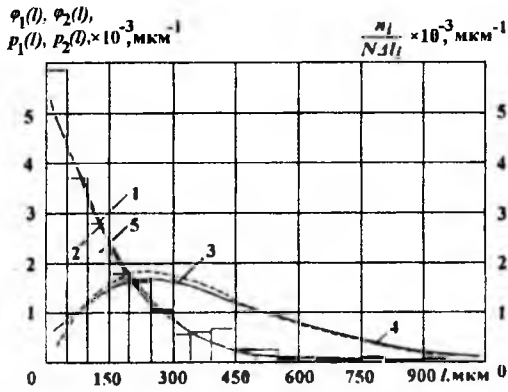


Рис.1. Гістограма (5), числовий розподіл Вейбулла (1) та гамма-розподіл (2) за довжинами та об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (3) та гамма-розподіл (4) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення в дробарці МРП-1 протягом 80с.

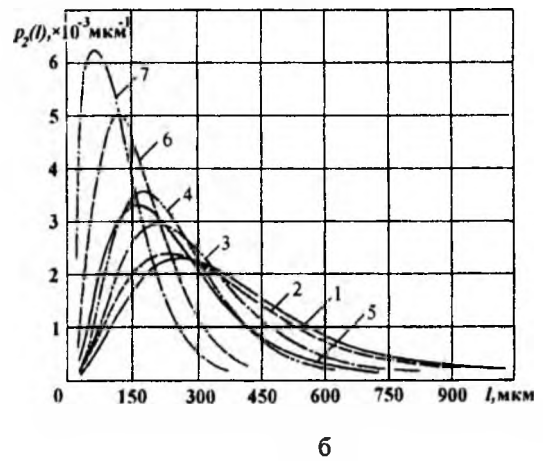
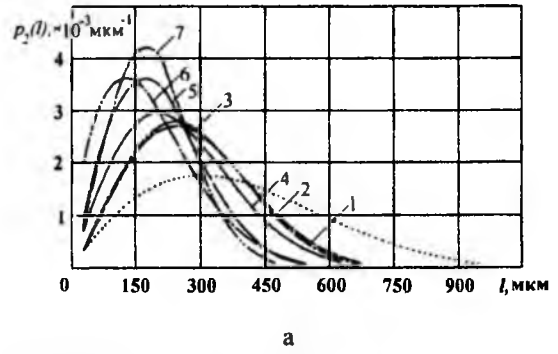


Рис.3. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після змішування порошку ПТФЕ з 20% довгих (3-15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом 3-30хв. (а) і після 5хв. змішування композиції в МРП-1 з попередньо подрібненими (б) в МРП-1 волокнами протягом, хв.: 1 - 3; 2 - 5; 3 - 8; 4 - 10; 5 - 15; 6 - 20; 7 - 30.

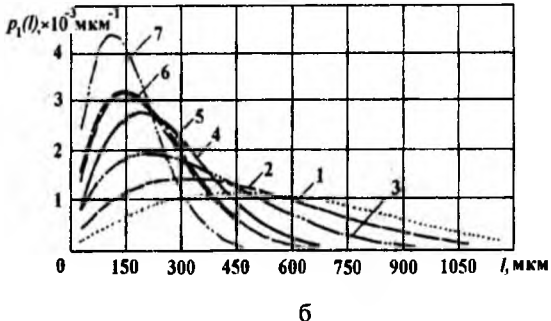
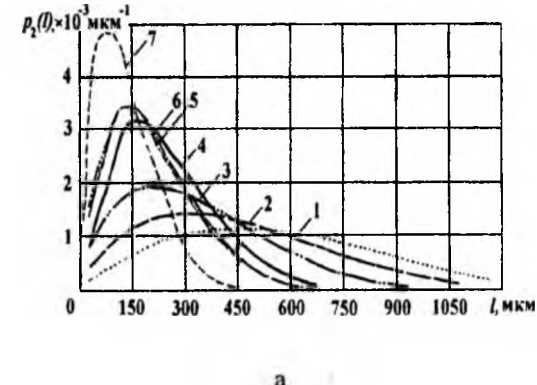


Рис.2. Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3-15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом: 1 - 3; 2 - 5; 3 - 8; 4 - 10; 5 - 15; 6 - 20; 7 - 30хв.

Далі за формулою

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (26)$$

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:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1 x_2, \quad (27)$$

де коефіцієнти a_0, a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Така процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2 :

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f(x_1) \cdot f(x_2)} \quad (28)$$

Отримана величина y_2 не залежала від факторів x_1, x_2 і визначала коефіцієнт a вихідного рівняння:

$$y_2 = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}, \quad (29)$$

де N - обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a(b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2) \cdot (a_0 + a_1 x_2). \quad (30)$$

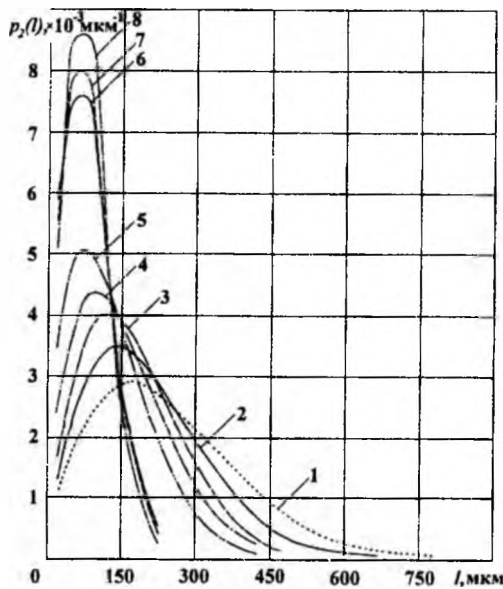


Рис.4. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами вуглецевого волокна після 80с змішування волокон довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 і наступним змішуванням з 80% порошку ароматичного поліаміду фенілон С-2 5хв. змішування в МРП-1 протягом, хв.: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20; 8 – 30; 9 – 0.

Рівняння мають такий вигляд:

а) при змішуванні довгих ($l = 3-15$ мм) волокон з порошком ПТФЕ в МРП-1 на протязі 3–30хв.:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_k = (229,35 - 1,708 \alpha + 3,503 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,343 - 0,258 \delta); \quad (31)$$

$$\sigma_{вк} = (-0,996 + 0,2073 \alpha - 3,806 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,731 + 0,196 \delta); \quad (32)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(3,0886 - 1,7067 \cdot 10^{-2} \alpha + 2,2392 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (1,1643 - 0,1354 \delta)]\}; \quad (33)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_k = 1,0011(199,74 - 0,864 \alpha + 1,045 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (3,964 - 1,518 \delta); \quad (34)$$

$$\sigma_{вк} = 0,9999(-0,312 + 0,129 \alpha - 1,504 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (-0,365 + 0,7 \delta); \quad (35)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(3,309 - 1,273 \cdot 10^{-2} \alpha + 1,224 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (2,494 - 0,774 \delta)]\}; \quad (36)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_k = (79,573 - 1,061 \cdot 10^4 \lambda + 4,944 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (1,249 - 6,245 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (37)$$

$$\sigma_{вк} = (25,093 + 6,773 \cdot 10^2 \lambda - 4,74 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,835 + 4,226 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (38)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(-0,658 + 68,307 \lambda + 1,325 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (-0,466 + 0,372 \theta)]\}. \quad (39)$$

б) при змішуванні 5хв. композиції попередньо подрібнених ВВ (3–30хв.) з порошком ПТФЕ в МРП-1:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_k = (224,36 - 1,769 \alpha + 3,882 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (0,820 + 0,134 \delta); \quad (40)$$

$$\sigma_{вк} = (10,919 + 9,525 \cdot 10^{-2} \alpha - 1,462 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,946 + 3,912 \cdot 10^{-2} \delta); \quad (41)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(2,0583 - 0,3868 \cdot 10^{-2} \alpha - 0,9684 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,9948 + 0,3968 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (42)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_k = (258,8 - 1,347 \alpha + 1,906 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,498 - 0,254 \delta); \quad (43)$$

$$\sigma_{вк} = (7,833 + 8,231 \cdot 10^{-2} \alpha - 9,588 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,729 + 0,142 \delta); \quad (44)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(2,4869 - 5,7509 \cdot 10^{-3} \alpha + 2,1824 \cdot 10^{-6} \alpha^2) \times (1,0455 - 2,3848 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (45)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_k = (84,851 - 1,15 \cdot 10^4 \lambda + 5,26 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (0,939 + 2,113 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (46)$$

$$\sigma_{вк} = (25,24 + 2,273 \cdot 10^2 \lambda - 2,33 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,848 + 4,666 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (47)$$

$$\epsilon_k = \exp\{\exp[(-0,221 + 88,818 \lambda - 0,3211 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (0,9887 + 3,5211 \cdot 10^{-3} \theta)]\}. \quad (48)$$

Аналіз рівнянь (31–48) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

На рис.5 зображено залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б, в) розподілу Вейбулла (б) та гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 протягом 3–30хв. (суцільні лінії) і після 5хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу у МПа.

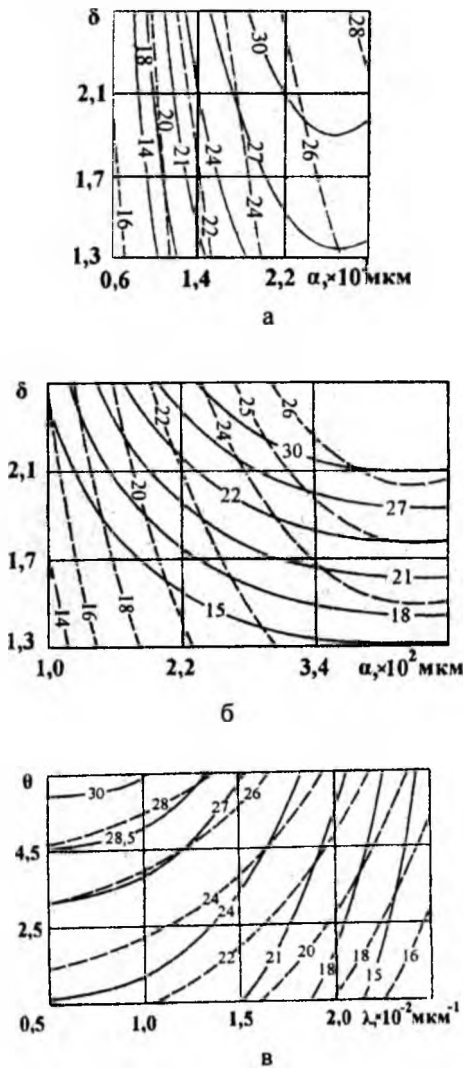


Рис.5. Залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б, в) розподілу Вейбулла (б) та гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 протягом 3–30хв. (суцільні лінії) і після 5хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу в МПа.

Як видно з рис.5а при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування міцність при розтягу залежить від одного розмірного параметру числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ. Чим більший цей параметр, тим вищі значення міцності при розтягу. При введенні довгих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу

в процесі змішування з ПТФЕ міцність при розтягу спочатку залежить від одного розмірного параметру числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ, зі зростанням значень $\sigma_{нк}$ залежність від двох параметрів розподілу також зростає. Залежність міцності при розтягу від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис.5б) має інший характер. Спочатку залежність є однопараметрична, та зі збільшенням значення міцності при розтягу залежність від двох параметрів розподілу зростає. Залежність $\sigma_{нк}$ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла є двопараметрична. Зі збільшенням обох параметрів міцність при розтягу зростає.

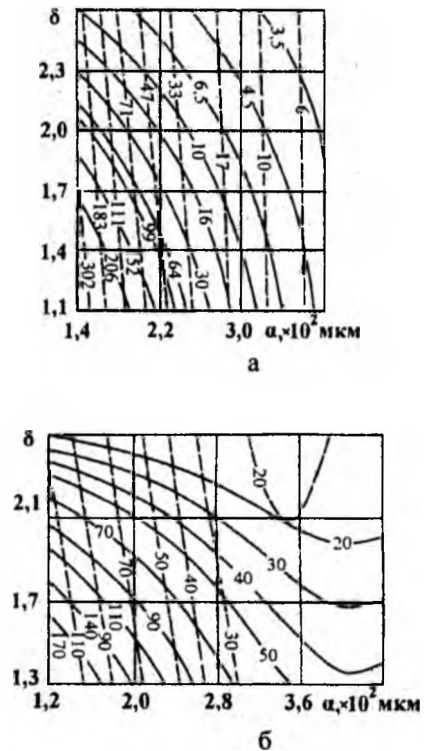


Рис.6. Залежність відносного подовження при розриві (а) і питомої ударної в'язкості (б) композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 на протязі 3–30хв. (суцільні лінії) та після 5хв. змішування в МРП-1 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функцій відгуку приведені величини відносного подовження при розриві у % (а); питомої ударної в'язкості у кДж/м² (б)

Як видно з рис.5в, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування міцність при розтягу залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами. Зі зростанням розмірного параметру $\sigma_{вк}$ зменшується, а із зростанням безрозмірного параметру – зростає. При введенні довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування значення міцності при розтягу залежать також від обох параметрів розподілу. Зі зменшенням значень $\sigma_{вк}$ залежність від одного розмірного параметру зростає.

На рис.6 приведена залежність відносного подовження при розриві (а) і питомої ударної в'язкості (б) композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6–6мм в дробарці МРП-1 на протязі 3–30хв. (суцільні лінії) та після 5хв. змішування в МРП-1 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3–30хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження при розриві у % (а); питомої ударної в'язкості у кДж/м² (б).

Аналіз цих результатів показує, що при введенні в ПТФЕ коротких волокон, в процесі змішування відносне подовження при розриві (рис.6а) залежить тільки від одного розмірного параметру, із його зростанням ϵ_k різко зменшується. При введенні довгих волокон ця

залежність є двопараметрична та із зростанням обох параметрів ϵ_k зменшується.

Як видно з рис.6б, при введенні в ПТФЕ коротких ВВ, в процесі змішування питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру, чим він більший, тим менше значення A_k . При введенні довгих ВВ питома ударна в'язкість залежить від двох параметрів.

Висновки

1. Послідовність введення волокон у полімер суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів об'ємного (масового) розподілу.

2. При введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування міцність при розтягу і ударна в'язкість більшою мірою залежать від розмірного параметру розподілу, а відносне подовження при розриві – тільки від одного розмірного параметру. Зі збільшенням значення міцності при розтягу залежність від двох параметрів розподілу зростає.

3. При введенні довгих волокон, які мають нормальний розподіл, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування з ПТФЕ всі механічні показники залежать від двох параметрів розподілу.

Література

1. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры. – К.: Техника, 1978. – 246с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карболластики. – К.: Техніка, 1985. – 195с.
1. Браутман Л. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. /Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока. – М.: Мир, 1978. – Т.5. – 486с.
3. Волокнистые композиционные материалы /Пер. с англ. Г.С.Петеленой, И.Л. Светловой; Под ред. С.З. Бокштейна. – М.: Мир, 1967. – 284с.
4. Тиканиси Кунио. Коге дзайре. – Т.29, №5 – С.29–34;
5. Исикава Т.. Углеродные волокна. Хёмэн. – 1970. – Т.9, №8. – С. 543–560.
6. Кобец Л.П.// Механика полимеров. – 1978. – №3. – С. 430–436.
7. Кобец Л.П.// Механика полимеров. – 1978. – №6. – С.1005–1010.
8. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева. – 1978. – Т. 23. – №3. – С. 259–263.
9. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376с.
10. Протодьяков И.А., Богданов С.Р. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 400с.
11. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. – 832с.
12. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. – К.: Техніка, 1977. – 768с.
13. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – М.: Машиностроение, 1972. – 232с.
14. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для

- наповнених полімерів// Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – Т. 25, № 1. – С.49 – 53.
15. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192с.
 16. Горяинова А.В., Божков Г.К., Тихонова М.С. Фторопласты в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1971. – 232с.
 17. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256с.
 18. Авдеенко М.А., Белогорский В.Д., Багров Г.Н. и др. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода. – М.: Metallurgy, 1970. – 64с.
 19. Brandon D.V. I.S.A. Journal. – 1959. – Т.7 – №6.
 20. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк., 1978. – 320с.

Базюк Л.В. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.