
КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 621.762.222+677.4:66.08.4+678.046.76+678.6+678.7

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Приведений математичний опис процесу диспергування і змішування вуглецевих волокон та порошків термостійких полімерів (політетрафторетилену та ароматичного поліаміду) при надвисоких швидкостях до утворення їх суміші з об'ємним розподіленням розмірів частинок за законом Вейбулла або гамма-законом. Показано, що міцність під час розтягу, відносно подовження при розриві та питома ударна в'язкість зразків композиту на основі політетрафторетилену залежать від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла та гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технології отримання композиції. Приведені результати кореляційного аналізу зв'язку міцності під час розтягу, відносного подовження під час розриву, питомої ударної в'язкості та параметрами об'ємного (масового) розподілу Вейбулла і гамма-розподілу. Приведена статистична оцінка фізико-механічних властивостей 15 партій (по 20 зразків кожної партії) полімерних композитів на основі політетрафторетилену та одно-, дво- та трикомпонентного наповнювача.

Ключові слова: композити, політетрафторетилен, вуглецеві волокна, параметри розподілу, розподіл Вейбулла, гамма-розподіл, міцність під час розтягу, відносно подовження під час розриву, питома ударна в'язкість.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

The Mathematical Description of the Processes of Dispersion of Carbon Fiber Materials and Polymer Compositions by Chemo-Mechano-Activation Technology

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, 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 polytetrafluoroethylene are shown to be depended on parameters distribution for long of the carbon fibers and technology receiving of the composite. The results of correlation analysis connection strength during stretching, elongation at break, impact strength and specific parameters of volume (mass) of the Weibull distribution and gamma distribution have been shown. Statistical evaluation of physical and mechanical properties of 15 parties (20 samples of each batch) of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and one-, two- and three-component filler.

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

Стаття поступила до редакції 23.06.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Вуглецеві волокна (ВВ), і загалом вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ), які застосовують для наповнення антифрикційних полімерів за хемо-механо-активаційною технологією [1, 2], мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів. Відносна подовженість вуглецевих волокон при розриві знаходиться в межах 0,3-3,5 %, при цьому 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 по поверхні та в об'ємі волокон [3]. Це позначається на високих значеннях коефіцієнта варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу і по довжині волокон [4, 6-8]. Так, міцність ВВ типу НМ і НТ різних марок коливається в межах від $2,25 \pm 0,12$ до $3,05 \pm 0,35$ ГПа [4]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою, знаходяться в межах від $1,56 \pm 0,64$ до $3,24 \pm 0,94$ ГПа для міцності, від 204 ± 53 до 585 ± 140 ГПа для модуля пружності, від $0,36 \pm 0,12$ до $1,4 \pm 0,2\%$ для відносного подовження при розриві і від $21,9 \pm 4,19$ до $62,1 \pm 23,9$ мкм² для площі поперечного перерізу [5]. Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53 %, модуля пружності – 8-30 %, відносного подовження при розриві – 41-39 %, площі поперечного перерізу – 9-40 % [4, 6-8].

Міцність і модуль пружності ВВ залежать від довжини і площі поперечного перерізу [7]. При збільшенні довжини ВВ від 5 до 50 мм міцність зменшується на 33 %, від 5 до 100 мкм – на 50 % [9]. При зміні площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150-200 мкм² міцність зменшується від 4,5-4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності – від 480 до 100 ГПа [7].

Ця гетерогенність ВВ пов'язана з неоднорідністю і технологією отримання вихідних органічних волокон і додатково збільшується під час їх термообробки. 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, 9, 10]. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [6].

Оцінка щільності ймовірностей розподілу вуглецевих волокон за довжинами карбоволокнисту на основі епоксидної смоли +55 % стрічки ВВМ ЛУ-2 після випробувань мікропластика на розтягування та карботекстоліту на основі епоксидної смоли

+60 % вуглецевої тканини УУТ-2 після тертя показала, що розподіли волокон за довжинами при руйнації розривом та зношуванням близькі і підпорядковуються ймовірному числовому розподілу Вейбулла або гамма-закону [11].

Мета даного дослідження: провести математичний опис процесу диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів у вільній дисперсії та композиції з порошками полімерів у дробарках з високими та надвисокими числами обертів робочих органів та пошуків зв'язків фізико-механічних властивостей полімерних композитів з параметрами теоретичних ймовірнісних розподілів Вейбулла та гамма-розподілу за довжинами диспергованих вуглецевих волокон.

I. Теоретична частина

1.1. Математичний опис процесів дроблення вуглецевих волокнистих матеріалів.

Згідно з [12], можна прийняти процеси зміни довжин вуглецевих волокон l , у часі t під час диспергування у дробарці ланцюжковими марковськими [13]. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон-частинок за розмірами під час дроблення.

Для вивчення марковських процесів [13] дроблення вуглецевих волокон використаємо рівняння типу Фоккера-Планка [12] для випадку, коли макросистема може бути описана тільки однією спостерегаючою величиною.

Під час дроблення вуглецевих волокнистих матеріалів різних текстильних форм (ВВМ), в яких вуглецеві волокна (ВВ) є крихкими, при досягненні критичної довжини ВВ $l=l_{кр}$ функція розподілу під час диспергування ВВ набуває вигляду [12]:

$$\frac{\partial f(l, t)}{\partial t} = \frac{\Delta E}{c \Delta t} \cdot \frac{\partial \left[\left(\frac{l^2 - l_{кр}^2}{l} \right) f(l, t) \right]}{\partial l} + \frac{b \partial^2 f(l, t)}{\partial l^2}, \quad (1)$$

де b – параметр, який характеризує інтенсивність випадкової сили під час дроблення;

c – стала, що залежить від міцності волокна;

ΔE – питома енергія диспергування ВВ для зміни середнього розміру волокна на величину Δl .

Прийнявши граничні умови $f(l, 0) = f_0(t)$; $f(l, t) \rightarrow 0$ при $l \rightarrow \infty$, після перетворень [12], будемо мати загальне рішення функції розподілу в ході марковського процесу (1) у вигляді (що співпадає з [12]):

$$f(l, t) = l^m \exp \left(- \frac{\Delta E l^2}{2c \Delta t b} \right) \sum_{i=0}^{\infty} c_i L_i^{\frac{m-1}{2}} \times \exp \left(- \frac{2 \Delta E_i t}{c \Delta t} \right), \quad (2)$$

$$де\ сталі\ c_i = \frac{m^{\frac{m+1}{2}} \int_0^\infty df_0(l) L_i^{\frac{m-1}{2}} \frac{\Delta E l^2}{2c\Delta t b}}{l_i^{m+1} 2^{\frac{m+1}{2}} \Gamma\left(i + \frac{m+1}{2}\right) i!}; \quad (3)$$

$$m = k \frac{l_{кр}^2}{b}; \quad k = \frac{\Delta E}{c\Delta t}; \quad (4)$$

L_i – поліноми Лагерра [14, 15]:
для $i=0, 1, 2, \dots$

$$L_i(x) = (-1)^i \exp(x) \frac{d^i [x^i \exp(-x)]}{dx^i}, \quad (5)$$

зокрема: $L_0(x) = 1; L_1(x) = x - 1; \quad (6)$

$$L_2(x) = x^2 - 4x + 2; \quad (7)$$

$$L_3(x) = x^3 - 9x^2 + 18x - 6$$

.....
.....
.....; (8)

тут рекурентна формула:

$$L_{i+1}(x) = (x - 2i - 1)L_i(x) - i^2 L_{i-1}(x). \quad (9)$$

Згідно з [12], підставляючи (3) у (2), отримаємо загальне рішення (1), що дозволяє знайти залежність виду розподілу вуглецевих волокон за довжинами від часу дроблення та від зовнішніх параметрів $l_{кр}, b, k$, які визначають характеристики дробарки і умови процесу дроблення, а також від параметрів початкового розподілу волокон за довжинами. Тут $l_{кр}$ – пов’язане з когезією та границею руйнування міжструктурних елементів; b – характеризує інтенсивність диспергування; k – пов’язане з енерговитратами під час диспергування.

Рівняння (2) і (3) дають можливість отримати залежність інтегральної функції розподілу $f(l, t)$ і граничного розподілу $[f^\infty(l) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(l, t)]$ від параметрів m і t [12]:

$$f^\infty(l) = c_0 l^m \exp\left(-\frac{\Delta E l^2}{c\Delta t b}\right), \quad (10)$$

$$де\ c_0 = 2 \left(\frac{m}{2l_{кр}^2}\right)^{\frac{m+1}{2}} \quad (11)$$

впливає із нормування функції f_0 .

Із (10) випливає, що в процесі дроблення ВВ встановлюється граничний стаціонарний розподіл $f^\infty(l)$, вигляд якого не залежить від початкового розподілу за довжинами волокон. При $m \gg 1$ параметри дроблення волокон визначаються лише однією змінною $l_{кр}$, і будь-які збільшення енергії дроблення будуть приводити лише до незначної руйнації волокна.

Враховуючи (10), згідно [12], записавши:

$$\frac{\Delta E}{c\Delta t b} = \frac{m}{l_{кр}^2}, \quad (12)$$

можна знайти граничний розподіл, який залежить тільки від двох комплексів параметрів $l_{кр} (b, k)$:

$$m = \frac{k l_{кр}}{b} = \frac{\Delta E l_{кр}}{2\Delta t b}. \quad (13)$$

Таким чином, граничний розподіл за довжинами вуглецевих волокон є двопараметричним і за формою, близький до числового розподілу Вейбулла або гамма-розподілу [11].

1.2. Теоретичні розподіли вуглецевих 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, проаналізувавши отримані в [11, 16-20] теоретичні результати математичного опису розподілу волокон за довжинами.

1.2.1. Розподіл Вейбулла.

Функція розподілу $F_1(l)$ та щільність $\phi_1(l)$ ймовірностей числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ визначається за [21-25] таким чином:

$$F_1(l) = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], & l > 0 \\ 0, & l \leq 0 \end{cases} \quad (14)$$

$$\phi_1(l) = \begin{cases} \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], & l \geq 0 \\ 0, & l \leq 0 \end{cases} \quad (15)$$

з математичним сподіванням:

$$E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right), \quad (16)$$

дисперсією:

$$\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\} \quad (17)$$

та наближеним показником асиметрії:

$$As(l) = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{\delta} + 1\right) - 3\Gamma\left(\frac{2}{\delta} + 1\right)\Gamma\left(\frac{1}{\delta} + 1\right) + 2\Gamma^3\left(\frac{1}{\delta} + 1\right)}{\left\{ \Gamma\left(\frac{2}{\delta} + 1\right) - \left[\Gamma\left(\frac{1}{\delta} + 1\right) \right]^2 \right\}^{3/2}}, \quad (18)$$

де α, δ – параметри розподілу Вейбулла, $\alpha > 0, \delta > 0$;

$\Gamma(x)$ – гамма-функція Ейлера [21-23]:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty z^{x-1} \exp(-z) dz, \quad \text{Re } x > 0, \quad (19)$$

де z – змінна інтегрування;

Re – знак дійсної частини числа x .

За великих значень аргумента x гамма-функцію можна розрахувати за формулою:

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1) = (x-1)(x-2)\Gamma(x-2) = \dots = (x-1)(x-2)(x-3)\Gamma(x-3) = \dots \quad (20)$$

Із (15), використовуючи [16], впливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами вуглецевих волокон:

$$P_1(l) = \frac{1}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \times \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], \quad l \geq 0. \quad (21)$$

Перейдемо до нової змінної t :

$$t = \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta, \quad \text{тоді } dl = \frac{\alpha}{\delta} t^{(1/\delta)-1} dt. \quad (22)$$

Щільність ймовірностей розподілу випадкової t -величини становить:

$$\psi(t) dt = P_1(l) dl, \quad (23)$$

звідки

$$\psi(t) = \frac{P_1(l) dl}{dt} = \frac{t^{1/\delta}}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \exp(-t), \quad t \geq 0. \quad (24)$$

Тобто, величина t розподілена за гамма-законом з параметрами:

$$\lambda = 1; \quad \theta = 1 + \frac{1}{\delta}, \quad (25)$$

математичним сподіванням:

$$\begin{aligned} M_1(l) &= \int_0^\infty l P_1(l) dl = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \times \\ &\times \int_0^\infty l \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \left\{ \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] \right\} dl = \\ &= \frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{2}{\delta}} \exp(-t) dt = \frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \\ &= \frac{\alpha^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{E_1(l)} = \frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \frac{2\alpha \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)}; \end{aligned} \quad (26)$$

дисперсією:

$$\begin{aligned} D_1(l) &= M_1(l^2) - [M_1(l)]^2 = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \times \\ &\times \int_0^\infty l^2 \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right] dl - [M_1(l)]^2 = \\ &= \frac{\alpha^2}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \int_0^\infty t^{\frac{3}{\delta}} \exp(-t) dt - \left[\frac{\alpha \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 dl = \\ &= \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (27)$$

Тоді математичне сподівання і дисперсія об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами визначаються так:

$$M_1(l) = \frac{\alpha \cdot \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \frac{2\alpha \cdot \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)}; \quad (28)$$

$$D_1(l) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}. \quad (29)$$

1.2.2. Гамма-розподіл.

Функція $F_2(l)$ та щільність ймовірностей $\varphi_2(l)$ числового гамма-розподілу за довжинами вуглецевих волокон визначається за [21-25] таким чином:

$$F_2(l) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(\theta)} \Gamma_{\lambda l}(\theta), & l > 0; \\ 0, & l \leq 0 \end{cases}; \quad (30)$$

$$\varphi_2(l) = \begin{cases} \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l) = \\ = \frac{\lambda^\theta}{(\theta-1)!} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l), & l > 0, \\ 0, & l \leq 0 \end{cases}, \quad (31)$$

з математичним сподіванням:

$$E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda} \quad (32)$$

та дисперсією:

$$\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (33)$$

де λ, θ – параметри гамма-розподілу;
 $\lambda > 0, \theta > 0; 0 \leq l < +\infty$;

$\Gamma_{\lambda l}(\theta)$ – неповна гамма-функція від аргументу θ :

$$\Gamma_{\lambda l}(\theta) = \int_0^{\lambda l} z^{\theta-1} \exp(-z) dz, \quad (34)$$

де z – змінна інтегрування.

Із (31), використовуючи [16], впливає щільність об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)} l^\theta \exp(-\lambda l), l \geq 0. \quad (35)$$

з математичним сподіванням:

$$M_2(l) = E_2(l) + \frac{1}{\lambda} = \frac{\theta+1}{\lambda}; \quad (36)$$

та дисперсією:

$$D_2(l) = \sigma_2^2(l) + \frac{1}{\lambda^2} = \frac{\theta+1}{\lambda^2}. \quad (37)$$

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

$$P_2(l) = \frac{\lambda_m^{\theta_m}}{\Gamma(\theta_m)} \exp(-\lambda_m l), l \geq 0, \quad (39)$$

Показники асиметрії As та ексцесу Ex гамма-розподілу визначаються за формулами [21]:

$$As = \frac{2}{\sqrt{\theta}}; Ex = \frac{6}{\theta}. \quad (40)$$

Для усереднення емпіричних даних розподілу вуглецевих волокон за довжинами під час технологічних операцій будемо користуватися цими законами, перевіряючи відповідність емпіричного розподілу теоретичному за критеріями хі-квадрат Пірсона та омега-квадрат [26].

II. Експериментальна частина

2.1. Матеріали для досліджень.

1. У якості вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ) [27, 28] використовували: карбонізовану (КВ) за 1123 К в середовищі CH_4 вуглецеву тканину УТМ-8 та графітовану (ГВ) за 2673 К в середовищі N_2 вуглецеву тканину ТГН-2м. Обидві вуглецеві тканини були отримані із вихідної гідратцелюлозної тканини.

2. У якості добавок до полімерних композицій використовували порошки:

1) колоїдного графіту С-1 (вміст золи 1,5%, тонкість млива: широка фракція $d=1-80$ мкм, ос-

новна фракція $d=1-8$ мкм, залишок на ситі з діаметром отворів $d=63$ мкм менше 0,5%) [29, 30];

2) молибден дисульфід MoS_2 (розмір частинок: широка фракція $d=2-30$ мкм, основної фракції $d=4-8$ мкм; домішок $< 0,3\%$) [29, 30];

3) нафтового коксу (розмір частинок: $d < 5$ мкм (2%), $d = 5-25$ мкм (13%), $d = 25-50$ мкм (29%), $d > 50$ мкм (56%)) [31].

Дисперговані КВ покривали одним шаром $Cu^0 + Cu_2O$ за цинковою або формальдегідною технологіями [32, 33].

3. У якості полімерної матриці композитів використали порошки політетрафторетилену «фторолон-4» [34, 35] та ароматичного поліаміду «фенілон С-2» [36, 37].

2.2. Технологія та обладнання для отримання дисперсій вуглецевих волокон.

2.2.1. Виготовлення дисперсій «довгих» волокон. Для попереднього подрібнення волокнистих вуглецевих матеріалів 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 робочим органом з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5-50, та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який жене повітря через ґратки. Діаметр робочих органів 0,48 м, частота обертання 45 с^{-1} , максимальна лінійна швидкість 67 м/с.

2.2.2. Виготовлення дисперсій «коротких» волокон. Для більш тонкого і надтонкого подрібнення інгредієнтів і змішування композиції застосовували дробарку з швидкообертливими подовими робочими органами МРП-1 та МРП-1М.

Параметри дробарки МРП-1:

- діаметр ножа $d=0,205$ м;
- число обертів ножа $n=7000$ об./хв.;
- частота обертання ножа $f=116,67 \text{ с}^{-1}$;
- максимальна лінійна швидкість ножа $v_{\max}=75,14$ м/с;

• час дроблення волокна або змішування композиції $\tau=3-30$ хв.

Параметри дробарки МРП-1М:

- діаметр ножа $d=0,345$ м;
- число обертів ножа $n=7000$ об./хв.;
- частота обертання ножа $f=116,67 \text{ с}^{-1}$;
- максимальна лінійна швидкість ножа $v_{\max}=126,45$ м/с;
- час дроблення волокна або змішування композиції $\tau=80$ с.

2.3. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон.

1. Для вирішення завдання лінійного аналізу вихідних і дроблених волокон, без або разом з полімерними порошками 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 $512 \times$

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 досліджених частинок 5000-6250) і підбір ймовірного закону розподілу за критеріями хі-квадрат та омега-квадрат з рівнем значущості $\alpha = 0,05$. Для полімерних композицій додатково досліджували розміри волокон на мікроскопі з рухомих моноклем з поділками 0,5 мкм. При цьому величина відносної квадратичної помилки під час обчислення розмірів волокон, що обумовлена випадковим розподілом їх у просторі, дорівнювала:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\%, \quad (41)$$

де $N = 5000-6250$ – загальна кількість підрахованих частинок.

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

2. Усереднення емпіричного розподілу вуглецевих волокон за довжинами. Дослідження емпіричних числових розподілів за довжинами показало, що при використанні дробарок типів дисмембратор, дезінтегратор, ножової 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. 1 показано емпіричний розподіл (у вигляді гистограми, яка є графічною оцінкою щільності ймовірностей числового розподілу) за довжинами ВВ УТМ-8. Дисперсії отримані на дробарці МРП-1М. Під час побудови гистограм розмах варіювання вибірових даних розбивали на 20 інтервалів.

$$\varphi_1(l), \varphi_2(l), \quad \frac{n_i}{N\Delta l_i} \times 10^{-3}, \text{ мкм}^{-1}$$

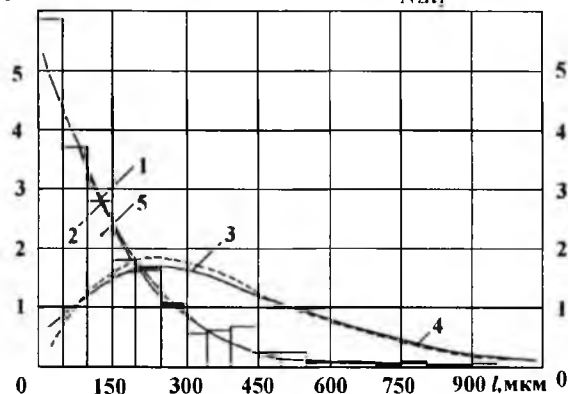


Рис. 1. Гістограма (5), числовий розподіл Вейбулла (1) та числовий гамма-розподіл (2) за довжинами та об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (3) та об'ємний (масовий) гамма-розподіл (4) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення в дробарці МРП-1М протягом 80 с.

Для кожного інтервалу розраховували частоту $\omega_i(l)$, що дорівнювала кількості спостережень n_i в інтервалі Δl_i для обсягу виборки N :

$$\omega_i(l) = \frac{n_i}{N} \quad (42)$$

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

$$\omega_i(l) = \frac{\omega_i(l)}{\Delta l_i} = \frac{n_i}{N\Delta l_i} \quad (43)$$

де Δl_i – довжина i -го інтервалу.

Цій гістограмі 5 емпіричного (експериментального) розподілу КВ за довжинами відповідає теоретичний числовий розподіл Вейбулла 1 за довжинами та теоретичний числовий гамма-розподіл 2 за довжинами. Перехід від числових до теоретичних об'ємних (масових) розподілу Вейбулла 3 та гамма-розподілу 4 за довжинами дозволяє в межах довжин волокон 1 від 20 до 1050 мкм (широкого розподілу) виявити основну фракцію в межах $l=100-500$ мкм (рис. 1).

III. Результати та обговорення

3.1. Розподіл вихідних вуглецевих волокон під час подрібнення.

Під час подрібнення вихідних (довгих) ВВ довжиною 3-15 мм, отриманих під час різання вуглецевої тканини на ножовій дробарці КДУ-2,0, які підпорядковувалися нормальному закону розподілу Гавса за довжинами, в дробарці МРП-1 диспергували впродовж 3-30 хв. Як видно із рис. 2, зі збільшенням часу подрібнення відбувається перехід від нормального розподілу до об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (а) або гамма-розподілу (б) за довжинами волокон. 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. 2). Як видно з рис. 2, за 30 хв. диспергування у високооборотній дробарці МРП-1 досягається граничний розподіл.

3.2. Розподіл вуглецевих волокон під час змішування вуглецевих волокон з порошками полімерів.

1. Дослідження розподілу волокон за довжинами під час змішування порошку ПТФЕ з ВВ у 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, за малого часу 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.

2. Як видно з рис. 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 з порошком полімеру коротких вуглецевих волокон з граничним розподілом волокон (30-60 хв.) за 5-10 хв. змішування досягається стан об'ємного розподілу, близького до граничного.

3. У присутності порошку твердого полімеру АПА подрібнення волокон в МРП-1 відбувається інтенсивніше, ніж у присутності м'якого полімеру ПТФЕ (рис. 4). Після 15 хв. подрібнення практично досягається стан об'ємного розподілу волокон, близького до граничного.

4. Таким чином, параметри розподілу вуглецевих волокон за довжинами залежать від часу подрібнення і змішування та послідовності введення волокон дисперсної фази у дисперсійне середовище полімерної композиції.

5. Так, під час введення вихідних довгих ВВ (3-15мм) в ПТФЕ і наступного змішування твердої колоїдної системи 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:

$$\alpha [\text{мкм}] = 534,9 - 41,59 t_1 + 1,873 t_1^2 - 0,029 t_1^3; \quad (44)$$

$$\delta = 1,529 + 1,468 \cdot 10^{-1} t_1 - 1,103 \cdot 10^{-2} t_1^2 + 2,143 \cdot 10^{-4} t_1^3. \quad (45)$$

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:

$$\alpha [\text{мкм}] = 528,4 - 31,34 t_2 + 0,915 t_2^2 - 0,011 t_2^3; \quad (46)$$

$$\delta = 1,583 + 1,143 \cdot 10^{-1} t_2 - 7,981 \cdot 10^{-3} t_2^2 + 1,351 \cdot 10^{-4} t_2^3. \quad (47)$$

Відповідно, і властивості зразків полімерних композитів повинні таким же чином залежати від часу подрібнення та змішування композиції і параметрів дробарки. Тому, результати, що 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 дробарок та змішувачів.

3.3. Залежність показників фізико-механічних властивостей зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену та вуглецевих волокон від параметрів об'ємного розподілу вуглецевих волокон.

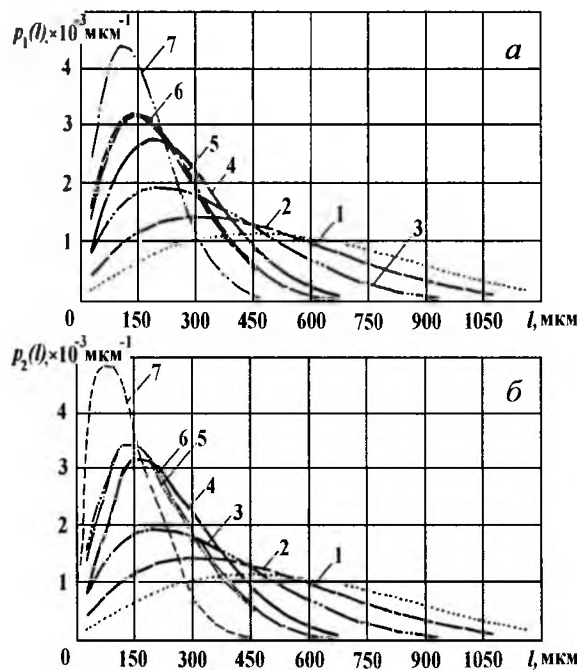


Рис. 2. Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

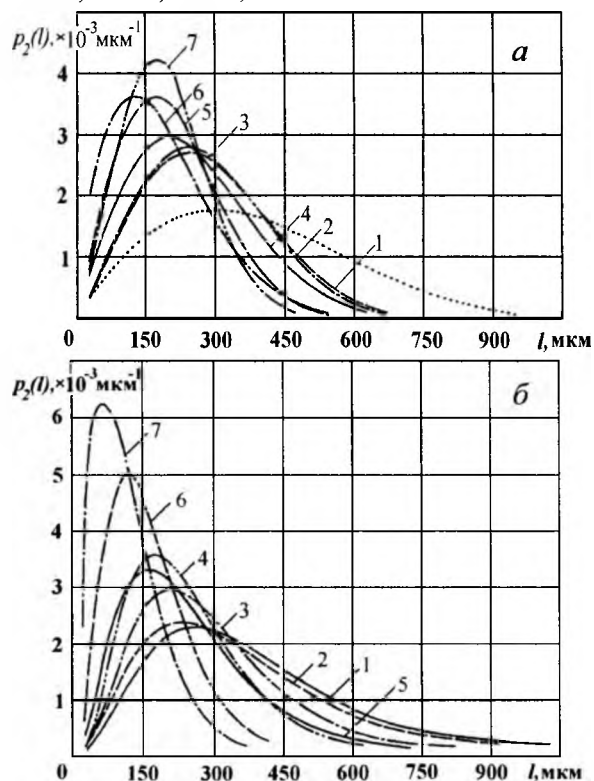


Рис. 3. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ УТМ-8 після змішування порошку ПТФЕ з 20% довгих (3-15 мм) волокон УТМ-8 в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (а) та після 5хв. змішування полімерної композиції з короткими волокнами в МРП-1 з попередньо подрібненими (б) в МРП-1 вуглецевими волокнами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

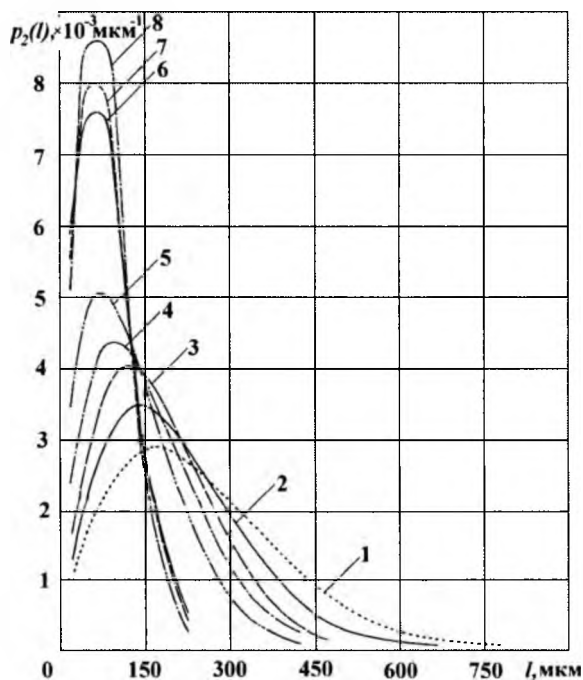


Рис. 4. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ після 80 с змішування довгих волокон довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1М з 80% порошку ароматичного поліаміду та наступним змішуванням композиції фенілон С-2 в МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20; 8 – 30.

1. Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості (A_k , кДж/м²), міцності під час розтягу ($\sigma_{вк}$, 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 (масового) розподілу Вейбулла та гамма-розподілу волокон знайдені за методом множинної регресії Брандона [38, 39]. Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона [38, 39] у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \quad (48)$$

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

Так як порядок розташування чинників x_1 і x_2 у виразі (48) 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. 1). Виявилось, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм⁻¹] сильніше впливають на y_j (A_k [кДж/м²]; $\sigma_{вк}$ [МПа]; ϵ_k [%]), ніж безрозмірні параметри розподілу Вейбулла δ і гамма-розподілу θ .

2. Вигляд функції $f_i(x_i)$ і коефіцієнт a визначали за такою процедурою. За даними результатів експерименту будували емпіричний розподіл, усереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілами перевіряли за критерієм Пірсона [26].

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 $f_i(x_i)$ вибирали за допомогою побудови емпіричних ліній регресії у такій послідовності.

За даними A_k , $\sigma_{вк}$ 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 $f_i(x_i)$ варто шукати у вигляді параболи другого порядку:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2, \quad (49)$$

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

Далі за формулою:

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (50)$$

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:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1x_2, \quad (51)$$

де коефіцієнти a_0 , a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Таблиця 1

Коефіцієнти кореляцій величин показників властивостей зразків полімерної композиції на основі ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8 з параметрами об'ємного (масового) розподілу ВВ за довжинами *

Показник зразків полімерної композиції	Розподіл Вейбулла		Гамма-розподіл	
	α , мкм	δ	λ , мкм ⁻¹	θ
$\sigma_{вк}$, 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 введення на змішування довгих волокон; знаменник – під час введення на змішування попередньо подрібнених волокон.

Така ж процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2 :

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f(x_1) \cdot f(x_2)}. \quad (52)$$

Отримана величина y_2 незалежала від чинників x_1 , x_2 і визначала коефіцієнт a вихідного рівняння:

$$y_2 = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}, \quad (53)$$

де N – обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a(b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2) \cdot (a_0 + a_1 x_2). \quad (54)$$

Рівняння мали такий вигляд:

а) під час змішування довгих ($l = 3-15$ мм) вуглецевих волокон з порошком ПТФЕ в МРП-1 на протязі 3-30 хв.:

• **числовий розподіл Вейбулла:**

$$A_k = (229,35 - 1,708 \alpha + 3,503 \cdot 10^{-3} \alpha^2)(1,343 - 0,258 \delta); \quad (55)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = (-0,996 + 0,2073 \alpha - 3,806 \cdot 10^{-4} \alpha^2)(0,731 + 0,196 \delta); \quad (56)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(3,0886 - 1,7067 \cdot 10^{-2} \alpha + 2,2392 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (1,1643 - 0,13548 \delta)]\}; \quad (57)$$

• **об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла:**

$$A_k = 1,0011(199,74 - 0,864 \alpha + 1,045 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (3,964 - 1,518 \delta); \quad (58)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = 0,9999(-0,312 + 0,129 \alpha - 1,504 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (-0,365 + 0,7 \delta); \quad (59)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(3,309 - 1,273 \cdot 10^{-2} \alpha + 1,224 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (2,494 - 0,774 \delta)]\}; \quad (60)$$

• **об'ємний (масовий) гамма-розподіл:**

$$A_k = (79,573 - 1,061 \cdot 10^4 \lambda + 4,944 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (1,249 - 6,245 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (61)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = (25,093 + 6,773 \cdot 10^2 \lambda - 4,74 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,835 + 4,226 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (62)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(-0,658 + 68,307 \lambda + 1,325 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (-0,466 + 0,372 \theta)]\}; \quad (63)$$

б) під час змішування 5 хв. зразків полімерної композиції з попередньо подрібненими ВВ (3-30 хв.) з порошком ПТФЕ в МРП-1:

• **числовий розподіл Вейбулла:**

$$A_k = (224,36 - 1,769 \alpha + 3,882 \cdot 10^{-3} \alpha^2)(0,820 + 0,134 \delta); \quad (64)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = (10,919 + 9,525 \cdot 10^{-2} \alpha - 1,462 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,946 + 3,912 \cdot 10^{-2} \delta); \quad (65)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(2,0583 - 0,3868 \cdot 10^{-2} \alpha - 0,9684 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,9948 + 0,3968 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (66)$$

• **об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла:**

$$A_k = (258,8 - 1,347 \alpha + 1,906 \cdot 10^{-3} \alpha^2)(1,498 - 0,254 \delta); \quad (67)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = (7,833 + 8,231 \cdot 10^{-2} \alpha - 9,588 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,729 + 0,142 \delta); \quad (68)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(2,4869 - 5,7509 \cdot 10^{-3} \alpha + 2,1824 \cdot 10^{-6} \alpha^2) \times (1,0455 - 2,3848 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (69)$$

• **об'ємний (масовий) гамма-розподіл:**

$$A_k = (84,851 - 1,15 \cdot 10^4 \lambda + 5,26 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (0,939 + 2,113 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (70)$$

$$\sigma_{\text{вк}} = (25,24 + 2,273 \cdot 10^2 \lambda - 2,33 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,848 + 4,666 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (71)$$

$$\varepsilon_k = \exp\{\exp[(-0,221 + 88,818 \lambda - 0,3211 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (0,9887 + 3,5211 \cdot 10^{-3} \theta)]\}. \quad (72)$$

У рівняннях (55)-(72): A_k [кДж/м²]; $\sigma_{\text{вк}}$ [МПа]; ε_k [%]; α [мкм]; λ [мкм⁻¹]; δ і θ [безрозмірні].

Аналіз рівнянь (55-72) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

3. На рис. 5 зображена залежність питомої ударної в'язкості (A_k) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами вуглецевих волокон після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм у дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв. (друга технологія, кришковані лінії). На кривих рівних значень функцій відгука приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м².

4. 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 (рис. 5 а) залежить майже від одного (розмірного) параметру α числового розподілу Вейбулла (кришковані лінії) і зменшується від 110 до 30 кДж/м² із зростанням α від 67 до 197 мкм при $\delta = 0,6-2,2$.

5. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією) питома ударна в'язкість більшою мірою теж залежить від одного (розмірного) параметру розподілу α (суцільні лінії), але зміна безрозмірного параметру δ числового розподілу Вейбулла теж впливає на показник A_k : під час зменшення α від 210 до 60 мкм та δ – від 2,2 до 0,6 A_k зростає від 20 до 140 кДж/м², а в межах $\alpha=210-260$ мкм ця залежність стає явно двопараметричною при $\delta=1,5-2,2$.

6. Залежність питомої ударної в'язкості від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 5 б) має інший характер. Як видно з рис. 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 (кришковані лінії) і зменшується від 110 до 20 кДж/м² із зростанням α від 120 до 311 мкм при $\delta = 1,3-2,5$. У межах $\alpha = 311-391$ мкм і $\delta = 2,1-2,5$ ця залежність стає двопараметричною.

7. Під час введення довгих ВВ дисперсної фази на змішування (за першою технологією), питома ударна в'язкість значно залежить від двох

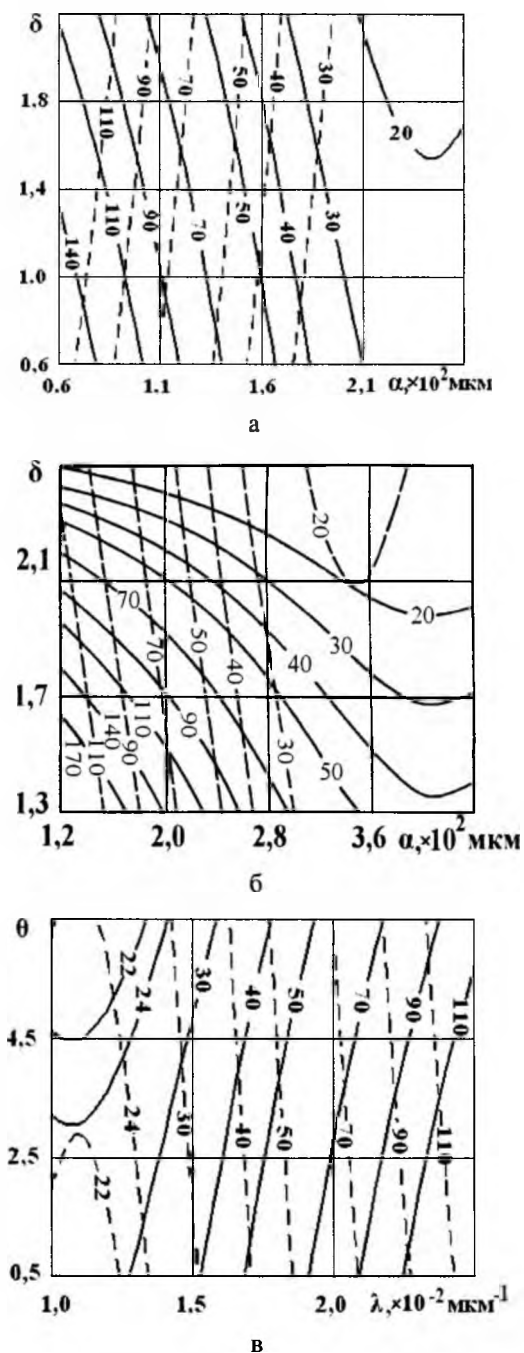


Рис. 5. Залежність питомої ударної в'язкості зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% вуглецевого волокна від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з довгими 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 полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м².

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

8. Як видно з рис. 5 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування за другою технологією питома ударна в'язкість залежить майже від одного (розмірного) параметру λ об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії). Під час зростання λ від $1,3 \cdot 10^{-2}$ до $2,4 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ A_k теж зростає від 24 до 110 кДж/м² при $\theta = 0,5-6,5$. Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма-розподілу впливає на показник A_k лише при $\lambda \leq (1,0-1,25) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹, коли ця залежність стає явно вираженою двопараметричною.

9. Під час введення довгих волокон у ПТФЕ, у процесі змішування за першою технологією значення A_k більшою мірою також залежать від одного (розмірного) параметру λ гамма-розподілу (суцільні лінії): під час зростання λ від $(1,3-1,6) \cdot 10^{-2}$ 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 за $\theta = 3,0-6,5$ теж впливає на показник A_k при $\lambda = (1,0-1,4) \times 10^{-2}$ мкм⁻¹, при цьому ця залежність стає двопараметричною.

10. На рис. 6 зображена залежність міцності під час розтягу ($\sigma_{вк}$) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами волокон дисперсної фази (ВВ) після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм у дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) та 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 функції відгуку приведені величини міцності під час розтягу зразків у МПа.

11. Як видно з рис. 6 а, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких вуглецевих волокон дисперсної фази, які мають розподіл Вейбулла, в процесі змішування (за другою технологією) міцність під час розтягу зразків залежить лише від одного (розмірного) параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (крисковані лінії) і збільшується від 16 до 28 МПа із зростанням α від 60 до 300 мкм за $\delta = 1,3-2,5$.

12. Під час введення довгих вуглецевих волокон дисперсної фази, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до розподілу Вейбулла в процесі змішування з ПТФЕ (за першою технологією) міцність під час розтягу зразків спочатку залежить майже від одного (розмірного) параметру α числового розподілу Вейбулла (су-

цільні лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ збільшується від 14 до 24 МПа із зростанням α від 60 до 180 мкм за $\delta = 1,3-2,5$. Із збільшенням значень $\sigma_{\text{вк}}$ від 24 до 30 МПа залежність $\sigma_{\text{вк}}=f(\delta, \alpha)$ стає двопараметричною (від розмірного α та безрозмірного δ) розподілу Вейбулла також зростає.

13. Залежність міцності під час розтягу зразків від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 6 б) має інший характер. Під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) залежність $\sigma_{\text{вк}}=f(\delta, \alpha)$ є двопараметричною (розмірного α та безрозмірного δ) об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) при $\alpha=159-460$ мкм і $\delta = 1,3-2,5$: із зростанням α і δ міцність зразків під час розтягу незначно зростає від 20 до 26 МПа. Під час зростання α від 100 до 159 мкм $\sigma_{\text{вк}}$ теж зростає від 14 до 20 МПа за $\delta = 1,3-2,5$, тобто залежність є майже однопараметричною.

14. Під час введення довгих вуглецевих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), міцність під час розтягу зразків залежить від двох параметрів (розмірного α та безрозмірного δ) об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням α від 100 до 460 мкм і δ від 1,3 до 2,5 $\sigma_{\text{вк}}$ теж зростає від 15 до 30 МПа.

15. Як видно з рис. 6 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких вуглецевих волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією) міцність під час розтягу зразків залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ 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.

16. Під час введення довгих вуглецевих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (за першою технологією) значення міцності під час розтягу зразків залежать також від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії): $\sigma_{\text{вк}}$ зменшується від 30 до 15 МПа із зростанням λ від $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ та із зменшенням θ від 6,5 до 0,5.

17. На рис. 7 зображено залежність відносного подовження під час розриву (ϵ_r) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% ВВ від параметрів числового (а), об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (б) і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами волокон дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 вуглецеві волокна

на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розриву зразків у %.

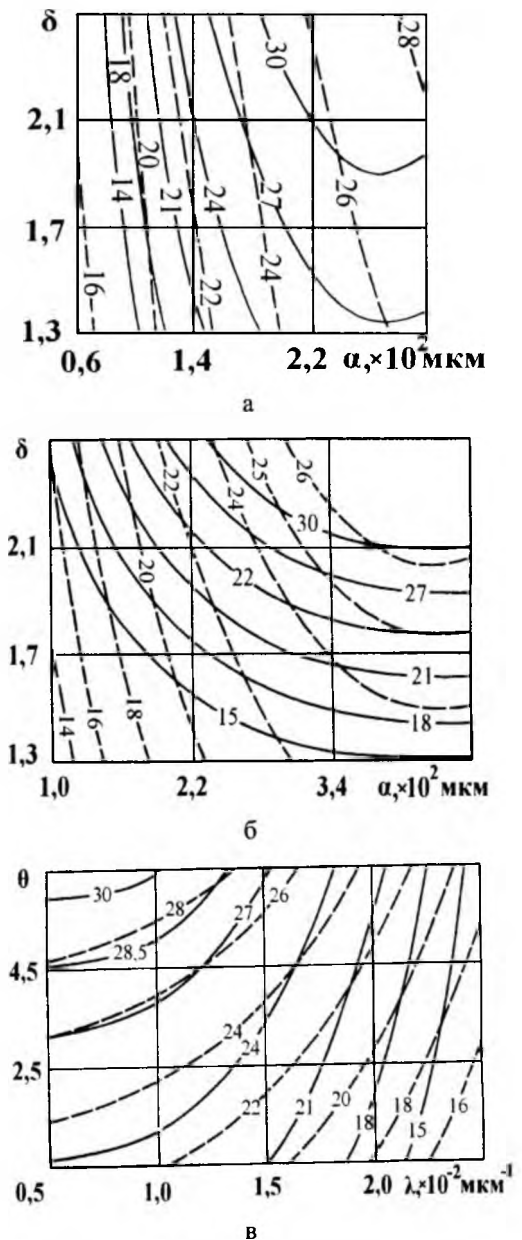


Рис. 6. Залежність міцності під час розтягу зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ+20% вуглецевих волокон УТМ-8 від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 впродовж 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 полімерної композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 вуглецевими волокнами впродовж 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини міцності під час розтягу в МПа.

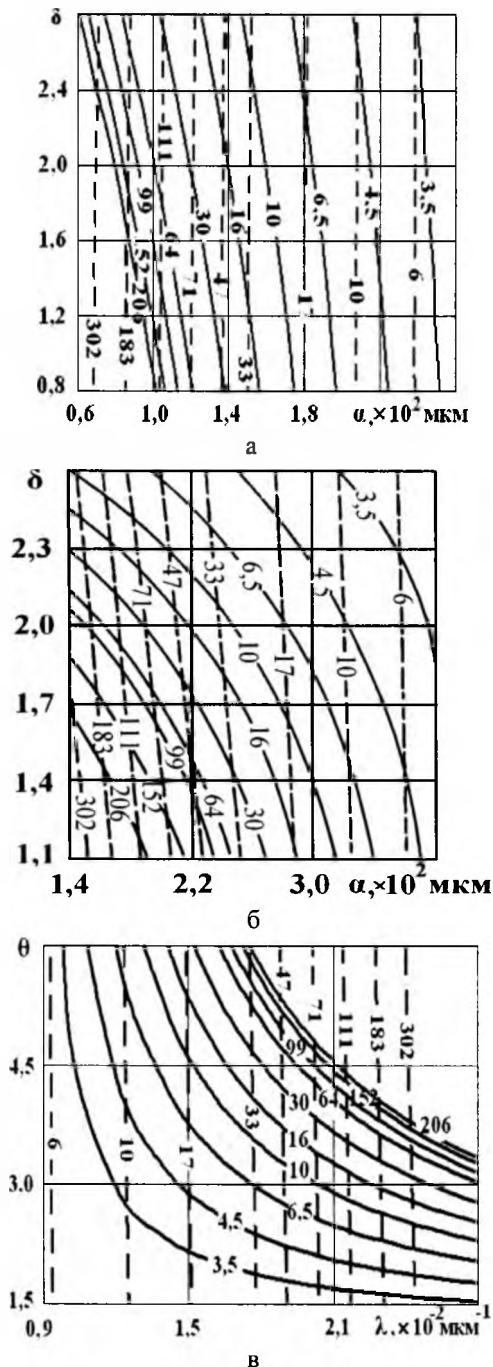


Рис. 7. Залежність відносного подовження під час розриву зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8 від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після 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 полімерної композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 вуглецеві волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини відносного подовження під час розриву зразків у %.

18. Аналіз результатів рис. 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 (рис. 7 а) залежить лише від одного (розмірного) параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із зростанням α від 60 до 260 мкм за $\delta = 0,8-2,8$.

19. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), відносне подовження під час розриву 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 зростанням α від 60 до 248 мкм за $\delta = 0,8-2,8$. Можна зробити висновок, що наповнений 20% ВВ ПТФЕ за показником ϵ_k наближається до ненаповненого ПТФЕ.

20. Як видно з рис. 7 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) відносне подовження під час розриву залежить тільки від одного (розмірного) параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із зростанням α від 140 до 360 мкм за $\delta = 1,1-2,6$.

21. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією), відносне подовження під час розриву 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 %.

22. Як видно з рис. 7 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією), відносне подовження під час розриву залежить лише від одного розмірного параметру λ об'ємного (масового) гамма-розподілу (крисковані лінії), і різко зростає від 6 до 302% із зростанням λ від $0,9 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ за $\theta = 1,5-5,0$.

23. Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (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 значно зростає від 3,5 до 206%.

24. У табл. 3 приведені результати статистичної оцінки властивостей (міцності під час розтягу σ_B , та густини ρ) зразків полімерного композиту на основі дисперсійного середовища ПТФЕ та дисперсних фаз на основі вуглецевих волокон та порошоків неорганічних речовин такого складу (табл. 2):

а) композит з однокомпонентною дисперсною фазою:

1) флубон-15(15): 85 % ПТФЕ + 15 % КВ за 1123 К (УТМ-8);

2) флубон-15(20): 80 % ПТФЕ + 20 % КВ за 1123 К (УТМ-8);

б) композит з двокомпонентною дисперсною фазою:

1) флубон-20М: 80 % ПТФЕ + 20 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 33,4 % покриття $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ від маси КВ \equiv 60 % ПТФЕ + 15 % КВ + 25 % Пк ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$);

2) флубон-К15КВ5: 80 % ПТФЕ + 5 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 15 % нафтового коксу;

3) флубон-ДМ: 75 % ПТФЕ + 12,5 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 12,5 % MoS_2 ;

в) композит з трикомпонентною дисперсною фазою:

1) флубон-ГС-1: 78 % ПТФЕ + 12,8 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 1,2 % ГВ за 2673 К (ТГН-2м) + 8 % колоїдного графіту С-1;

2) флубон-ДМА: 78 % ПТФЕ + 12,8 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 1,2 % ГВ за 2673 К (ТГН-2м) + 8 % MoS_2 ;

г) композит з чотирикомпонентною дисперсною фазою:

1) флубон-ДМГ-С-1: 77 % ПТФЕ + 12,5 % КВ за 1123 К (УТМ-8) + 1,5 % ГВ за 2673 К (ТГН-2м) + 4 % колоїдного графіту С-1 + 5 % MoS_2 .

Таблиця 2

Склади досліджених зразків полімерних композитів «флубон»

№ композиту	Інгредієнти композиції (% мас.)	Марка композиту							
		15(15)	15(20)	20М	К15КВ5	ДМ	ГС-1	ДМА	ДМГ-С1
		полікомпонентність дисперсної фази							
		1		2			3		4
1	ПТФЕ, %	85	80	80	80	75	78	78	77
2	КВ, %	15	20	20	5,0	12,5	12,8	12,8	12,5
3	ГВ, %	–	–	–	–	–	1,2	1,2	1,5
4	Графіт, %	–	–	–	–	–	8,0	–	4,0
5	MoS_2	–	–	–	–	12,5	–	8,0	5,0
6	Кокс, %	–	–	–	15	–	–	–	–
7	Пк: $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ від маси КВ, %	–	–	33,4	–	–	–	–	–

Таблиця 3

Статистичний аналіз фізико-механічних показників властивостей зразків полімерних композитів на основі ПТФЕ, вуглецевих волокон та порошків неорганічних речовин за 15 партій та по 20 зразків у кожній партії

Показник	Числова характеристика	Полімерний композит «флубон» з дисперсною фазою							
		однокомпонентною		двокомпонентною			трикомпонентною		чотирикомпонентною
		15(15)	15(20)	20М	К15КВ5	ДМ	ГС-1	ДМА	ДМГ-С1
$\sigma_{\text{вк}}$, МПа	\bar{x} , од.	26,28	25,71	21,35	21,99	17,95	20,28	18,48	19,12
	S^2 , од. ²	3,34	1,67	2,34	1,19	0,55	1,62	3,53	0,81
	S, од.	1,83	1,29	1,53	1,09	0,74	1,27	1,88	0,90
	γ , %	6,96	5,02	7,17	4,96	4,12	6,26	10,17	4,71
	x_{min} , од.	23,07	23,45	18,69	20,08	16,65	18,05	15,19	17,54
ρ , кг/м ³	\bar{x} , од.	2033	1970	1969	2057	2189	2018	2129	2074
	S^2 , од. ²	2246	1517	2370	1189	3603	3478	1886	1747
	S, од.	47,39	38,95	48,68	34,48	60,02	58,97	43,43	41,80
	γ , %	2,33	1,98	2,47	1,68	2,74	2,92	2,04	2,02
	x_{min} , од.	1969	1917	1903	2010	2108	1938	2070	2017
Сумарний вміст дисперсної фази, % мас.		15	20	40	20	25	22	22	23

Зразки композитів «флубон» із композицій отримані за хемо-механо-активаційною (ХМА) технологією (друга технологічна схема) за однакових часу подрібнення ВВ та часу змішування композиції в МРП-1 за 7000 об./хв. робочих органів (ножів).

Як видно з табл. 2 і 3, для полімерного композиту на основі ПТФЕ полікомпонентність та склад дисперсної фази виявляє вплив на його фізико-механічні властивості. Для всіх досліджених марок композитів межі зміни їх міцності під час розтягу ($\bar{\sigma}$) та густини (ρ) становлять:

а) $\bar{\sigma}_{BK} = 17,95-26,28$ МПа [$s^2 = 0,55-3,53$ МПа²; $s = 0,74-1,88$ МПа; $\gamma = 4,12-10,17$ %; $\sigma_{min} = 15,19-23,45$ МПа];

б) $\bar{\rho} = 1969-2189$ кг/м³ [$s^2 = 1189-3603$ кг/м³; $s = 34,48-60,02$ кг/м³; $\gamma = 1,68-2,92$ %; $\rho_{min} = 1903-2108$ кг/м³].

Міцність під час розтягу зразків полімерних композитів лінійно зменшується під час зростання числа компонентів (n) та сумарного вмісту дисперсної фази С (окрім флубона-20М).

Висновки

1. Використовуючи теорію марковських процесів для випадкових процесів дроблення вуглецевих волокон показано, що граничний розподіл вуглецевих волокон за довжинами є двопараметричним і за формою – близький до числового розподілу Вейбулла або гамма-розподілу.

2. Знайдений теоретичний метод переходу від числового розподілу Вейбулла або числового гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами до об'ємного (масового) відповідного розподілу Вейбулла або гамма-розподілу.

3. Параметри розподілу Вейбулла і гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами (відповідно і фізико-механічні властивості полімер-

них композитів) залежать від часу подрібнення волокон, послідовності подрібнення-змішування та часу змішування полімерної композиції.

4. Показано, що послідовність введення вуглецевих волокон у полімер суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів числового та об'ємного (масового) розподілу Вейбулла або гамма-розподілу.

5. При введенні в політетрафторетилен 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.

6. При введенні в політетрафторетилен довгих 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 питомо ударна в'язкість зразків більшою мірою залежить від розмірного параметру розподілу, але зміна безрозмірного параметру розподілу теж впливає на цей показник.

7. За методом Брандона знайдені апроксимаційні залежності показників фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі політетрафторетилену та вуглецевих волокон від параметрів розподілу Вейбулла та гамма-розподілу волокон за довжинами.

8. Показано, що міцність під час розтягу та густина полімерних композитів на основі політетрафторетилену та вуглецевих волокон, які мають розподіл Вейбулла, або гамма-розподіл за довжинами лінійно залежать від полікомпонентності дисперсної фази композитів та сумарного масового вмісту наповнювачів у ньому.

Література

1. Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, В.Д. Герасимов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Київ, 1978).
2. Г.А. Сиренко, Антифрикционные карбопластики (Техніка, Київ, 1985).
3. Л. Браутман, Композиционные материалы. Разрушение и усталость (Мир, Москва, 1978).
4. Г.С. Петелена, И.Л. Светлова, Волокнистые композиционные материалы (Мир, Москва, 1967).
5. Тиканиси Кунио, Коге дзайре, 29 (5), 29 (1981).
6. Т. Исикава, Хёмэн, 8 (9), 543 (1970).
7. Л.П. Кобец, Механика полимеров, 3, 430 (1975).
8. Л.П. Кобец, Механика полимеров, 6, 1005 (1975).
9. А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 23 (3), 259 (1978).
10. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
11. Г.О. Сиренко, Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон, Дис... докт. тех. н., 1997.
12. И.А. Протодьяков, С.Р. Богданов, Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии (Химия, Ленинград, 1983).
13. Х. Майн, С. Осаки, Марковские процессы принятия решений (Наука, Москва, 1977).
14. Н.Н. Лебедев, Специальные функции и их приложения (Москва-Ленинград, 1963).
15. Лагерра многочлены, БСЭ, 14, 95 (1973).

16. Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук, Композиційні полімерні матеріали, 25 (1), 49 (2003).
17. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 601 (2007).
18. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (4), 909 (2008).
19. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, VI, 36 (2008).
20. Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Математичні методи в хімії і біології, 1 (1), 165 (2013).
21. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике для научных работников и инженеров (Наука, Москва, 1978).
22. В.М. Сигорский, Математический аппарат инженера (Техніка, Київ, 1977).
23. Математическая энциклопедия (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
24. Дж. Бендат, А. Пирсол, Измерение и анализ случайных процессов (Мир, Москва, 1977).
25. П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
26. М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).
27. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1984).
28. С. Симамура, Углеродные волокна (Мир, Москва, 1987).
29. В.Э. Вайнштейн, Г.И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы (Машиностроение, Москва, 1968).
30. Е.Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия (Химия, Москва, 1967).
31. В.С. Гилязетдинова, Н.Д. Семенова, В.А. Филимонов и др., Сб. трудов «Конструкционные материалы на основе графита», 4, 21 (1969).
32. В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко, А.с. 1604862, МКИ С23С18/38; С23С18/54, Заявка № 4465219, Заяв. 16.05.88., Опубл. 7.11.90., Бюл. № 41, с. 132.
33. Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 544 (2006).
34. Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Госнаучтехиздат хим. л-ры, Ленинград, 1960).
35. Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская, Фторопласты (Химия, Ленинград, 1978).
36. В.В. Коршак, Термостойкие полимеры (Наука, Москва, 1969).
37. Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды (Химия, Москва, 1975).
38. С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии (Высшая школа, Москва, 1978).
39. D.V. Brandon, I.S.A. Journal, 7 (6), (1959).

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.