ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 909-915

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 909-915

УДК 621.762.222

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк

Залежність фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від параметрів розподілу волокон за довжинами

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

Порівняно залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів числового та об'ємного (масового) розподілу Вейбулла та гамма–розподілу вуглецевих волокон. Показано, що міцність при розтягу, відносне подовження при розриві та питома ударна в'язкість зразків композиту на основі політетрафторетилену залежать від параметрів розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технології отримання композиції.

Ключові слова: композит, ароматичний поліамід, графіт, зносостійкість, параметри гамма-розподілу.

Стаття поступила до редакції 07.05.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Вуглецеві (карбонові) волокна (ВВ) застосовують для наповнення антифрикційних полімерів та металів. За хіміко-механо-активаційною технологією [1,2] їх піддають попередньому дробленню і змішуванню з порошками полімерів у апаратах з високообертними робочими органами (від 3000 до 22500 об./хв.). Емпіричний числовий або об'ємний (масовий) розподіл вуглецевих волокон за довжинами при цьому усереднюється теоретичним розподілом Вейбулла або гамма–розподілом [3]. Можна припустити, що показники фізико-механічних властивостей полімерних композитів будуть залежати від параметрів об'ємного (масового) розподілу вуглецевих волокон за довжинами та технологією введення вуглецевих волокон до порошку полімеру.

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

I. Розподіл волокон за довжинами

Оскільки властивості полімерного композиту визначаються об'ємним (масовим) розподілом волокон за довжинами, то вкажемо на 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 [4,5]:

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

з математичним сподіванням

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

та дисперсією

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

де $\Gamma(x)$ гамма–функція [4]: $\Gamma(x)=\int_0^{\infty} exp(-t)\cdot t^{x-1}dt$;

α, δ – параметри розподілу Вейбулла.

2. Із (1) випливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами волокон [3]:

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

з математичним сподіванням

$$M_1(l)=\frac{\alpha\cdot\Gamma\left(1+\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{1}{\delta}\right)}=\frac{2\alpha\cdot\Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)} \qquad (5)$$

та дисперсією

$$D_1(l)=\left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1+\frac{1}{\delta}\right)}\right]^2\left\{\Gamma\left(1+\frac{3}{\delta}\right)\Gamma\left(1+\frac{1}{\delta}\right)-\left[\Gamma\left(1+\frac{2}{\delta}\right)\right]^2\right\}. \quad (6)$$

3. Щільність ймовірностей числового гамма–розподілу за довжинами волокон визначається за [4,5]:

$$\varphi_2(l)=\frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)}l^{\theta-1}\exp(-\lambda l),\ l\geq 0, \quad (7)$$

з математичним сподіванням

$$E_2(l)=\frac{\theta}{\lambda}, \quad (8)$$

та дисперсією

$$\sigma_2^2(l)=\frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (9)$$

де λ, θ – параметри гамма-розподілу.

4. Із (7) випливає щільність об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон [3]:

$$P_2(l)=\frac{l}{E_2(l)}\varphi_2(l)=\frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)}l^\theta\exp(-\lambda l),\ l\geq 0. \quad (10)$$

з математичним сподіванням

$$M_2(l)=E_2(l)+\frac{1}{\lambda}=\frac{\theta+1}{\lambda}; \quad (11)$$

та дисперсією

$$D_2(l)=\sigma_2{}^2(l)+\frac{1}{\lambda^2}=\frac{\theta+1}{\lambda^2}. \quad (12)$$

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 [6,7]. Узагальнений аналіз розподілу вуглецевих волокон за довжинами проведений в [3].

II. Об'єкти та методи досліджень

1. Об'єкти досліджень. Досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини із застосуванням суміші антипіренів $Na_2B_4O_7\times10H_2O+(NH_4)_2HPO_4$. Оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали в природному газі CH_4 за температурою 723 ± 20 К шляхом протягування через руркову піч „Таммана" зі швидкістю 10м/год. У підсумку отримували частинно карбонізовану тканину УТ-4 з такими характеристиками [1,8]: розривне навантаження (5см смужки) тканини 100-160 Н/см (по основі) та 15-30 Н/см (по підканню), вміст карбону 60-70 %, бору 0,2 %, фосфору 0,5 %, золи 1,5 %; міцність волокна при розриві 0,2-0,3 ГПа, модуль пружності волокна 3-4 ГПа, відносне подовження при розриві 4,5-6,5 %, діаметр волокна 11-14 мкм, коефіцієнт теплопровідності 0,08-0,09 Вт/(м·К). Подальшим відпалюванням тканини УТ-4 в атмосфері CH_4 за температурою 1123 ± 50 К отримували карбонізовану тканину УТМ-8 з такими характеристиками [1,7]: розривне навантаження тканини 70,0-240 Н/см (по основі) та 20-100 Н/см (по підканню), вміст карбону 60-70 %, сполук бору 3,0-3,6 %, сполук фосфору 3,0-3,6 %, золи 21-26 %; міцність волокна при розриві 0,52-0,6 ГПа, модуль пружності волокна 27-47 ГПа, діаметр волокна 10-12 мкм, коефіцієнт теплопровідності 0,08-0,12 Вт/(м·К).

В якості полімерного порошку використовували політетрафторетилен „фторлон-4" (ПТФЕ) [9,10]. Композиція складалася з 20% порошку вуглецевого волокна та 80% порошку полімеру.

2. Приготування дисперсій волокон та композицій. 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 рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5-5,0 та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який жене повітря через ґратки. Діаметр робочих органів 0,48 м, число обертів 2700 за хвилину, частота обертання 45 $с^{-1}$, максимальна лінійна швидкість 67 м/с. Для більш тонкого і надтонкого подрібнення інгредієнтів і змішування композиції застосовували дробарку з швидкообертовими подовими робочими органами (ножами) МРП-1 при 7000 об./хв.

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

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 0,2мкм, 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 – 20-25, сумарна кількість частинок 5000-6250) 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 рухомим моноклем з поділками 0,5 мкм). При цьому величина відносної квадратичної помилки при обчисленні частинок, що обумовлена випадковим розподілом їх в просторі, дорівнювала:

$$\delta=\frac{1}{\sqrt{N}}\cdot100\%, \quad (13)$$

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
$\sigma_{вк}$, МПа	0,90/0,97	0,62/0,34	–0,98/–0,98	–0,79/0,49
$\varepsilon_к$, %	–0,96/–0,99	–0,47/–0,24	0,99/0,99	0,89/–0,30
$А_к$, кДж/м^2	–0,83/–0,89	–0,65/–0,54	0,93/0,91	0,70/–0,68

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

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

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

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

Усереднення 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 ($\sigma_{вк}$) та відносне подовження при розриві ($\varepsilon_к$) досліджували на зразках у вигляді кілець (втулок) діаметрами 50×40 і висотою 10 мм на машині „Інстрон" із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв. за ГОСТ 11262–80; питому в'язкість при ударі ($А_к$) досліджувала на копрі Каста на зразках у вигляді пальців діаметром 10 мм і довжиною 70 мм за ГОСТ 4647–80. Перед випробуванням зразки кондиціонували 24 год. при 296 ± 1 К і відносній вологості 65 ± 2 % згідно ГОСТ 10681–75. Дослідження проводили при 296 ± 1К і відносній вологості 65 ± 2%

III. Результати та обговорення

1. Зв'язок властивостей композиції з параметрами теоретичного розподілу за методом Брандона.

Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості ($А_к$, кДж/м^2), міцності при розтягу ($\sigma_{вк}$, МПа) та відносного подовження при розриві ($\varepsilon_к$, %) композиту на основі ПТФЕ і 20% (мас.) ВВ УТМ-8 з параметрами числового та об'ємного розподілу Вейбулла та гамма–розподілу волокон знайдені за методом множинної регресії Брандона [11]. Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \qquad (14)$$

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

Так як порядок розташування факторів x_1 і x_2 у виразі (14) 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.). Виявилося, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм$^{-1}$] сильніше впливають на y ($А_к$[кДж/м^2]; $\sigma_{вк}$ [МПа]; $\varepsilon_к$ [%]), ніж безрозмірні параметри 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, усереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла і гамма–розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілом перевіряли за критерієм Пірсона [6].

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 у такій послідовності. За даними ($А_к$, $\sigma_{вк}$ і $\varepsilon_к$ 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:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2, \qquad (15)$$

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

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \qquad (16)$$

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:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1 x_2, \qquad (17)$$

де коефіцієнти a_0, a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Така процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2:

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f(x_1) \cdot f(x_2)}. \qquad (18)$$

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

$$y_2 = a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_{ki}\ , \qquad (19)$$

де N – обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a\left(b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2\right)\cdot\left(a_0 + a_1 x_2\right). \qquad (20)$$

Рівняння мали такий вигляд:

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

числовий розподіл Вейбулла

$$A_к = (229{,}35 - 1{,}708\ \alpha + 3{,}503\cdot10^{-3}\ \alpha^2)\times \times (1{,}343 - 0{,}258\ \delta) \qquad (21)$$

$$\sigma_{вк} = (-0{,}996 + 0{,}2073\ \alpha - 3{,}806\cdot10^{-4}\ \alpha^2)\times \times (0{,}731 + 0{,}196\ \delta); \qquad (22)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(3{,}0886 - 1{,}7067\cdot10^{-2}\ \alpha + 2{,}2392\cdot10^{-5}\alpha^2)\times \times (1{,}1643 - 0{,}1354\ \delta)]\}; \qquad (23)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_к = 1{,}0011(199{,}74 - 0{,}864\ \alpha + 1{,}045\cdot10^{-3}\ \alpha^2)\times \times (3{,}964 - 1{,}518\ \delta); \qquad (24)$$

$$\sigma_{вк} = 0{,}9999(-0{,}312 + 0{,}129\ \alpha - 1{,}504\cdot10^{-4}\ \alpha^2)\times \times (-0{,}365 + 0{,}7\ \delta); \qquad (25)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(3{,}309 - 1{,}273\cdot10^{-2}\ \alpha + 1{,}224\cdot10^{-5}\ \alpha^2)\times \times (2{,}494 - 0{,}774\ \delta)]\}; \qquad (26)$$

об'ємний (масовий) гамма–розподіл

$$A_к = (79{,}573 - 1{,}061\cdot10^{4}\ \lambda + 4{,}944\cdot10^{5}\ \lambda^2)\times \times (1{,}249 - 6{,}245\cdot10^{-2}\ \theta); \qquad (27)$$

$$\sigma_{вк} = (25{,}093 + 6{,}773\cdot10^{2}\ \lambda - 4{,}74\cdot10^{4}\ \lambda^2)\times \times (0{,}835 + 4{,}226\cdot10^{-2}\ \theta); \qquad (28)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(-0{,}658 + 68{,}307\lambda + 1{,}325\cdot10^{3}\lambda^2)\times \times (-0{,}466 + 0{,}372\ \theta)]\}. \qquad (29)$$

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

числовий розподіл Вейбулла

$$A_к = (224{,}36 - 1{,}769\ \alpha + 3{,}882\cdot10^{-3}\ \alpha^2)\times \times (0{,}820 + 0{,}134\ \delta); \qquad (30)$$

$$\sigma_{вк} = (10{,}919 + 9{,}525\cdot10^{-2}\ \alpha - 1{,}462\cdot10^{-4}\ \alpha^2)\times \times (0{,}946 + 3{,}912\cdot10^{-2}\ \delta); \qquad (31)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(2{,}0583 - 0{,}3868\cdot10^{-2}\ \alpha - 0{,}9684\cdot10^{-5}\ \alpha^2)\times \times (0{,}9948 + 0{,}3968\cdot10^{-2}\ \delta)]\}; \qquad (32)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_к = (258{,}8 - 1{,}347\ \alpha + 1{,}906\cdot10^{-3}\ \alpha^2)\times \times (1{,}498 - 0{,}254\ \delta); \qquad (33)$$

$$\sigma_{вк} = (7{,}833 + 8{,}231\cdot10^{-2}\ \alpha - 9{,}588\cdot10^{-5}\ \alpha^2)\times \times (0{,}729 + 0{,}142\ \delta); \qquad (34)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(2{,}4869 - 5{,}7509\cdot10^{-3}\ \alpha + 2{,}1824\cdot10^{-6}\ \alpha^2)\times(1{,}0455 - 2{,}3848\cdot10^{-2}\ \delta)]\}; \qquad (35)$$

об'ємний (масовий) гамма–розподіл

$$A_к = (84{,}851 - 1{,}15\cdot10^{4}\ \lambda + 5{,}26\cdot10^{5}\ \lambda^2)\times \times (0{,}939 + 2{,}113\cdot10^{-2}\ \theta); \qquad (36)$$

$$\sigma_{вк} = (25{,}24 + 2{,}273\cdot10^{2}\ \lambda - 2{,}33\cdot10^{4}\ \lambda^2)\times \times (0{,}848 + 4{,}666\cdot10^{-2}\ \theta); \qquad (37)$$

$$\varepsilon_к = \exp\{\exp[(-0{,}221 + 88{,}818\ \lambda - 0{,}3211\cdot10^{3}\ \lambda^2)\times \times (0{,}9887 + 3{,}5211\cdot10^{-3}\ \theta)]\}. \qquad (38)$$

У рівняннях (21) – (38): $A_к$ [кДж/м^2]; $\sigma_{вк}$ [МПа]; $\varepsilon_к$ [%]; α [мкм]; λ [мкм$^{-1}$]; δ і θ [безрозмірні].

2. Аналіз отриманих результатів. Аналіз рівнянь (21-38) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

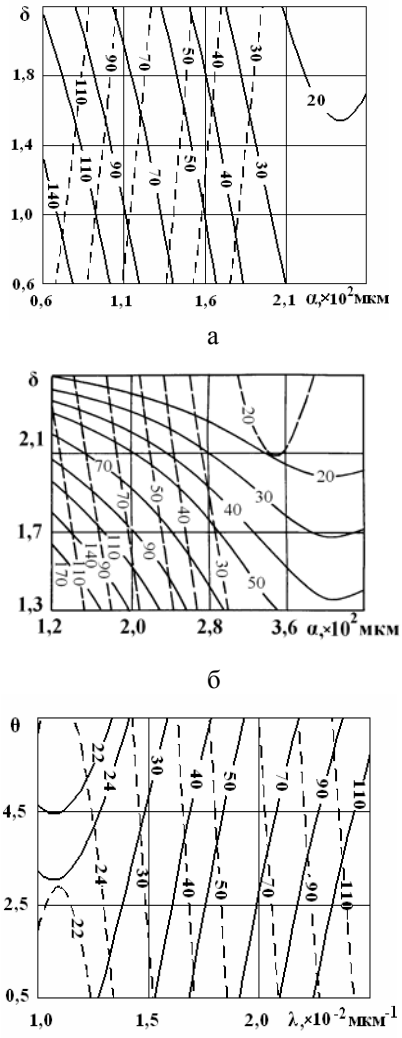

Рис. 1. Залежність питомої ударної в'язкості композиту на основі ПТФЕ і 20 % ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м^2.

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

кДж/м^2.

Аналіз цих результатів показує, що при введенні в ПТФЕ коротких волокон, в процесі змішування за другою технологією питома ударна в'язкість (рис.1а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (крисковані лінії) і зменшується від 140 до 20кДж/м^2 із його зростанням від 60 до 120 мкм при δ = 0,6-2,2. При введенні довгих волокон на змішування за першою технологією питома ударна в'язкість більшою мірою теж залежить від розмірного параметру розподілу α (суцільні лінії), але зміна безрозмірного параметру числового розподілу Вейбулла теж впливає на показник $A_к$: при зменшенні α від 220 до 60мкм та δ – від 2,2 до 0,6 $A_к$ зростає від 20 до 140кДж/м^2.

Залежність питомої ударної в'язкості від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 1б) має інший характер. Як видно з рис. 1б, при введенні в ПТФЕ коротких ВВ, в процесі змішування за другою технологією питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) і зменшується від 110 до 30 кДж/м^2 із його зростанням від 120 до 300 мкм при δ = 1,3-2,5. В межах α = 300-440 мкм і δ = 2,0-2,5 ця залежність стає двопараметричною. При введенні довгих ВВ на змішування за першою технологією питома ударна в'язкість значно залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням δ від 1,3 до 2,5 і α від 120 до 440 мкм $A_к$ зменшується від 170 до 20 кДж/м^2.

Як видно з рис. 1в, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, 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). При зростанні λ від $1{,}5\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$мкм$^{-1}$ $A_к$ теж зростає від 30 до 110 кДж/м^2 при θ = 0,5-6,5. Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма–розподілу впливає на показник $A_к$ лише при $\lambda = (1{,}0–1{,}5)\cdot10^{-2}$мкм$^{-1}$ При введенні довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування за першою технологією значення $A_к$ більшою мірою також залежать від одного розмірного параметру λ розподілу (суцільні лінії): при зростанні λ від $1{,}2\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$ мкм$^{-1}$ $A_к$ теж зростає від 30 до 110 кДж/м^2. Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма–розподілу теж впливає на показник $A_к$ при $\lambda = (1{,}0\text{-}1{,}2)\cdot10^{-2}$мкм$^{-1}$. Із зменшенням θ від 5,0 до 0,5 $A_к$ зростає від 22 до 30 кДж/м^2.

На рис. 2 зображено залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30хв. (перша технологія, суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1

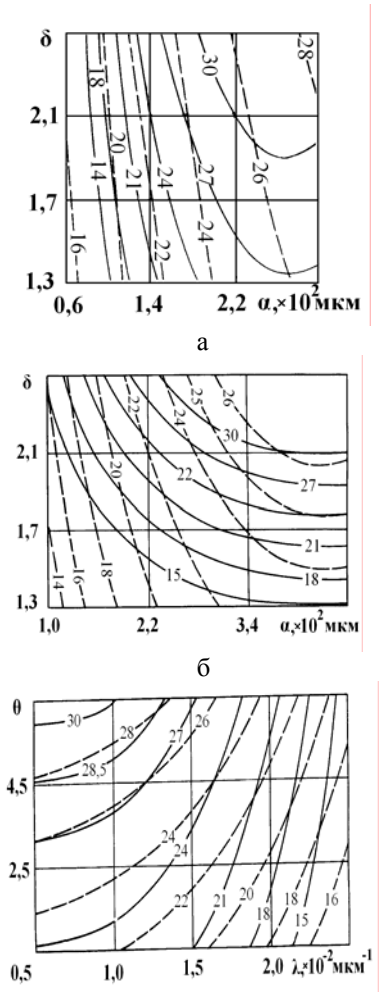

Рис. 2. Залежність міцності при розтягу композиту на основі ПТФЕ і 20 % ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 композиції з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу в МПа.

волокнами на протязі 3-30хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності при розтягу у МПа.

Як видно з рис. 2а, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування за другою технологією міцність при розтягу залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (крисковані лінії) і зростає від 16 до 26 МПа із його зростанням від 60 до 280 мкм при δ = 1,3-2,5. При введенні довгих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма–розподілу в процесі змішування з ПТФЕ за першою технологією міцність при розтягу спочатку

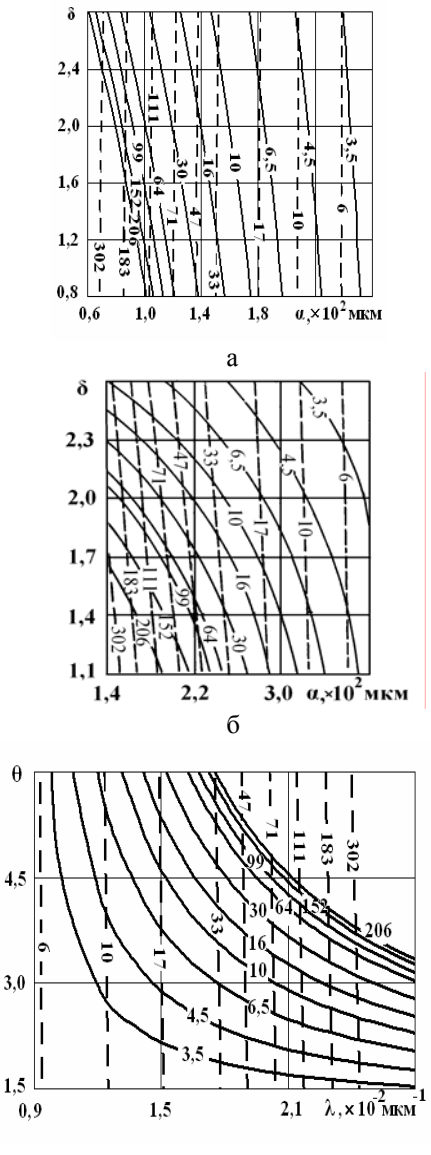

Рис. 3. Залежність відносного подовження при розриві композиту на основі ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на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

залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії): $\sigma_{вк}$ зростає від 14 до 24 МПа із зростанням α від 60 до 180 мкм при δ = 1,3-2,5. Із зростанням значень $\sigma_{вк}$ від 24 до 30 МПа залежність від двох параметрів розподілу також зростає.

Залежність міцності при розтягу від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 2б) має інший характер. При введенні в ПТФЕ коротких волокон в процесі змішування за другою технологією $\sigma_{вк}$ залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) при α = 220-460 мкм і δ = 1,5-2,5: із зростанням α і δ міцність при розягу незначно зростає від 24 до 26 МПа. При зростанні α від 100 до 300 мкм $\sigma_{вк}$ теж зростає від 14 до 22 МПа при δ = 1,3-2,5, тобто залежність є однопараметрична. При введенні довгих волокон на змішування за першою технологією міцність при розтягу залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії). Із зростанням α від 100 до 460 мкм і δ від 1,3 до 2,5 $\sigma_{вк}$ теж зростає від 15 до 30 МПа.

Як видно з рис. 2в, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування за другою технологією міцність при розтягу залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії). $\sigma_{вк}$ зменшується від 28 до 16 МПа із зростанням розмірного параметру λ від $0{,}5\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$ мкм$^{-1}$ та із зменшенням безрозмірного – θ від 6,5 до 0,5. При введенні довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування за першою технологією значення міцності при розтягу залежать також від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії). Зі зменшенням значень $\sigma_{вк}$ від 21 до 15МПа залежність від одного розмірного параметру λ зростає.

На рис. 3 зображено залежність відносного подовження при розриві композиту на основі ПТФЕ і 20 % ВВ від параметрів числового (а), об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами ВВ 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 композиції, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження при розриві у %.

Аналіз цих результатів показує, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, в процесі змішування за другою технологією відносне подовження при розриві (рис. 3а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із його зростанням від 60 до 260мкм при δ = 0,8-2,8. При введенні довгих волокон на змішування за першою технологією відносне подовження при розриві більшою мірою теж залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії) і також різко зменшується від 206 до 3,5 % із його зростанням від 100 до 240 мкм при δ = 0,8-2,8. Можна зробити висновок, що наповнений 20% ВВ ПТФЕ за показником $\varepsilon_к$ наближається до ненаповненого ПТФЕ.

Як видно з рис. 3б, при введенні в ПТФЕ коротких волокон, в процесі змішування за другою

технологією відносне подовження при розриві (рис. 3б) залежить тільки від одного розмірного параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із його зростанням від 140 до 360 мкм при δ = 1,1-2,6. При введенні довгих волокон на змішування за першою технологією відносне подовження при розриві залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії). При зростанні α від 140 до 380мкм і δ – від 1,1 до 2,6 $\varepsilon_к$ зменшується від 206 до 3,5%.

Як видно з рис. 3в., при введенні в ПТФЕ коротких волокон, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування за другою технологією відносне подовження при розриві залежить лише від одного розмірного параметру об'ємного (масового) гамма-розподілу (крисковані лінії), і різко зростає від 6 до 302 % із його зростанням від $0{,}9\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$мкм$^{-1}$ при θ = 1,5-5,0.

При введенні довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування за першою технологією значення $\varepsilon_к$ залежать від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії). При зростанні λ від $1{,}0\cdot10^{-2}$ до $2{,}7\cdot10^{-2}$ мкм$^{-1}$ і θ від 1,5 до 5,0 $\varepsilon_к$ значно зростає від 3,5 до 206 %.

Висновки

1. Послідовність введення волокон у полімер суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів числового та 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.

3. При введенні в ПТФЕ довгих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування значення $\sigma_{вк}$ і $\varepsilon_к$ залежать від двох параметрів розподілу; $А_к$ більшою мірою залежить від розмірного параметру розподілу, але зміна безрозмірного параметру розподілу теж впливає на цей показник.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Базюк Л.В. – магістр, асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] Г.А. Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры* . Техника, Киев. 246 с. (1978).
[2] Г.А. Сиренко *Антифрикционные карбопластики*. Техніка, Київ. 195 с. (1985).
[3] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. // *Композиційні полімерні матеріали*, **25**, (1), сс. 49-53 (2001).
[4] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике для научных работников и инженеров*. Наука, Москва. 832 с. (1978).
[5] В.П. Сигорский. *Математический аппарат инженера*. Техніка, Київ. 768 с. (1977).
[6] М.Н. Степнов *Статистическая обработка результатов механических испытаний.* Машиностроение, Москва. 232 с. (1972)
[7] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм. *Таблицы по математической статистике. Финансы и статистика*, Москва. 278 с. (1982)
[8] М.А. Авдеенко, В.Д. Белогорский, Г.Н. Багров и др. *Конструкционные материалы и изделия на основе углерода*. Металлургия, Москва. 64с. (1970).
[9] Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская. *Фторопласты*. Госхимиздат, Ленинград. 192 с. (1960).
[10] А.В. Горяинова, Г.К. Божков, М.С. Тихонова. *Фторопласты в машиностроении*. Машиностроение, Москва. 232 с. (1971).
[11] С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. Высш. шк., Москва. 320с. (1978).

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk

The Dependence of the Physic-Mechanical Properties from Parameters Distribution of the Fibers Lengths for Composite Material

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The dependence of the indices of the physic-mechanical properties from parameters numerical and volumetric (mass) distribution according to Weibull's law and gamma law of carbon fibers for composite on the base of the Polytetrafluoroetelene are compared. 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.