

Геннадій Сіренко

Владислав Свідерський

Марія Складанюк

**ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
РЕЧОВИН: ТЕПЛОФІЗИЧНІ МЕТОДИ
ТА
ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ**

**Геннадій Сіренко
Владислав Свідерський
Марія Складанюк**

**Фізичні методи дослідження речовин:
Ч.ІІ. Теплофізичні методи та
властивості полімерних композитів**

Івано-Франківськ

2020

УДК 536.2; 536.63; 544.333; 544.022.5; 539.2164 544.77

ББК 22.37

С 40

Рекомендовано до друку Вченою Радою Факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» протокол №3 від 19.11. 2020р.

А в т о р и:

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

Свідерський Владислав Петрович, кандидат технічних наук, доцент (м. Хмельницький).

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

Р е ц е н з е н т и:

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

Засна Ю.П., кандидат фізико-математичних наук, доцент, (м. Хмельницький).

С 40 Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Складанюк М.Б. Фізичні методи дослідження речовин: Ч.ІІ. Теплофізичні методи та властивості полімерних композитів: монографічний підручник (спеціальний курс лекцій. – 2-ге вид. випр., доп.) / за ред. Г.О. Сіренка – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2020, 292 с. – Літ. 283. – Форм. 599. – Рис. 71. – Табл. 26 – 100 прим.

ISBN 978-966-8969-867

У монографічному підручнику приведений спеціальний курс лекцій. За літературними джерелами інформації та результатами власних (авторів) теоретичних та експериментальних досліджень подано: теоретичні основи теплофізичних показників (теплоємності, теплопровідності), структура полімерних композитів та її вплив на фізико-механічні властивості матеріалів, залежність теплоємності та теплопровідності полімерних композитів від природи форм, концентрації та полідисперсної фази в композиті, залежність теплопровідності композиційного матеріалу від попередньої величини дформації зразків, трибо-та фізико-механічні властивості полімерних композитів при надвисоких навантаженнях, тощо.

Для обробки результатів експериментів застосований математичний апарат моделювання випадкових величин, статистичні методи – дисперсної аналізи, кореляційної аналізи та регресійної аналізи і математичного планування експерименту, тощо.

Проведено науковий пошук залежностей теплоємності і теплопровідності твердих колоїдних систем від природи та структури моно- та пол.-компонентної дисперсної фазиси та інших чинників.

Монографічний підручник (як спеціальний курс лекцій) адресується студентам, аспірантам та викладачам вищої школи за спеціальностями: хімія, хімічна технологія, фізика, матеріалознавство, тощо.

УДК 536.2; 536.63; 544.333; 544.022.5; 539.2164 544.77

ББК 22.37

Всі права застережені

All rights reserved

ISBN

© Сіренко Г.О.

© Свідерський В.П.

© Складанюк М.Б., 2020

Передмова

1. Актуальність теми монографічного підручника.

Теплопровідність, теплоємність та інші теплофізичні властивості являються одними з найважливіших характеристик складних твердих колоїдних і дисперсних систем на основі полімерів. Знання про ці характеристики таких матеріалів дозволяють обґрунтовано вибрати галузі техніки їх застосування та оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із таких матеріалів. На даний час не розроблено єдиної, чіткої теорії теплопровідності і теплоємності не тільки твердих дисперсних систем на основі полімерних композиційних матеріалів, а й навіть полімерів-матриці – твердого дисперсійного середовища цих систем, зокрема й гомополімерів. Це обумовлено особливостями молекулярної будови полімерів та структури твердих дисперсних систем на їх основі, значною різновидністю структурних і фізико-хімічних перетворень, а також релаксаційним характером процесів, що в них протікають. Відсутність теорії теплопровідності і теплоємності полімерів та дисперсних систем на їх основі утруднює прогнозування теплофізичних властивостей створюваних нових полімерних матеріалів.

У цих умовах актуальним залишається питання експериментального вивчення теплоємності та процесів теплопередачі, зокрема теплопровідності в цілому в твердих дисперсних системах, в яких полімерна матриця є твердим дисперсійним середовищем, а наповнювачі – порошки або волокна – твердою дисперсною фазою.

Вивчення цих процесів сприяє успішному вирішенню двоєдиного актуального завдання у розв'язанні теплофізичної проблеми полімерних композитів. З одного боку, задовольняється попит народного господарства в плані паспортизації властивостей нових матеріалів, з іншого боку, накопичення експериментальних даних про теплофізичні властивості нових полімерних твердих дисперсних систем, які відрізняються між собою за природою і структурними особливостями, сприяє створенню теорії теплоємності і теплопровідності твердих дисперсних систем. Відсутність такої теорії до початкового моменту експериментального вивчення теплофізичних властивостей твердих дисперсних систем на основі полімерів привело до того, що для теоретичної інтерпретації отриманих результатів використовувалися положення уже сформованої теорії теплоємності та теплопровідності низькомолекулярних твердих тіл.

Відомо, що теплофізичні властивості твердих дисперсних систем на основі неорганічних волокон та термотривких полімерів у значній мірі залежать від розмірів та розподілу волокон за довжинами. Залежність цих властивостей, зокрема термотрибологічних, від температури і концентрації вуглецевих волокон та графітованих порошків, які хемо-механо-активовані і мають гамма-розподіл або розподіл Вейбулла, за довжинами є маловивченою. На сьогодні не виявлений вплив параметрів розподілу нано- і мікророзмірних волокон за довжинами чи частинок нано- і мікропорошків за діаметрами. Окрім того, не вивчено розподіл частинок термотривких полімерів за розмірами і

співвідношеннями параметрів цих розподілів з розподілом вуглецевих волокон за довжинами чи частинок порошків за діаметрами.

Є актуальним вирішення завдань по встановленню закономірностей зміни фізико-механічних та теплофізичних властивостей складних твердих дисперсних систем на основі модифікованих вуглецевих волокон, дисперсних порошкових матеріалів та термотривких полімерних матриць. У зв'язку з цим доцільним є вирішення завдання опису та оптимізації таких складних твердих дисперсних систем методами моделювання, статистичним аналізом та математичного планування багаточинникового експерименту.

2. Мета та завдання дослідження:

3. Об'єкт дослідження. Складні тверді дисперсні системи на основі полімерного дисперсійного середовища та волокнистої або порошковидної дисперсної фази.

4. Предмет дослідження. Теплофізичні, фізико-механічні та термотрибологічні властивості твердих дисперсних систем на основі термотривких та теплостійких (високоміцних і високопружних) полімерів та хемо-механо-активованих нано- та мікророзмірних вуглецевих волокон і неорганічних порошків.

5. Мета монографічного підручника, разом з теоретичним матеріалом, провести дослідження в науковому пошуку залежностей теплоємності і теплопровідності складних твердих дисперсних систем на основі дисперсійного середовища – термотривких полімерних матеріалів від концентрації дисперсної фази, температури та інших чинників.

6. Для досягнення цієї мети вирішували наступні завдання:

6.1. Дати опис теоріям та моделям теплоємності та теплопровідності низькомолекулярних твердих тіл і вказати на можливість їх застосування до опису теплофізичних властивостей складних твердих дисперсних систем.

6.2. Дослідити теплоємність, теплопровідність, фізико-механічні та трибологічні властивості твердих дисперсних систем з дисперсійними середовищами – політетрафлуоретиленом, ароматичним поліамідом, поліімідом, поліоксадіазолом, поліхіноксалином, полібензоксазолом тощо та дисперсними фазами: низькомолекулярними та високомолекулярними вуглецевими (карбонізованими та графітованими) та базальтовими волокнами, порошками графіту та коксу, високотвердими порошковими неорганічними матеріалами.

6.3. Виявити вплив форми, розмірів частинок дисперсійного середовища та дисперсної фази та параметрів їх розподілу на теплофізичні, фізико-механічні та трибологічні властивості твердих дисперсних систем.

6.4. Дослідити теплоємність і теплопровідність для складних твердих дисперсних систем, які включають багатокомпонентне дисперсійне середовище та однокомпонентну дисперсну фазу або однокомпонентне дисперсійне середовище та багатокомпонентну дисперсну фазу.

6.5. Вивчити закономірності зношування зразків твердих дисперсних систем і їх кореляційний зв'язок з теплофізичними властивостями в залежності від типу та концентрації багатокомпонентної композиції.

6.6. Дослідити теплопровідність деформованих твердих дисперсних систем.

7. Методи досліджень: теплофізичні вимірювання теплоємності та теплопровідності, термотрибологічні випробування, електронні мікроскопічні дослідження, кореляційний і регресійний аналізи, методи математичної статистики та теорії ймовірностей, математичні методи планування та аналізу експериментів.

8. Достовірність, точність і надійність одержаних результатів забезпечені використанням комплексу взаємодоповнюючих методів фізико-хімічної аналізи, теплофізичних, фізико-механічних та трибологічних випробувань, значної кількості твердих дисперсних систем та методик досліджень, відтворюваністю результатів експериментів, застосуванням методів математичної статистики і теорії ймовірності для обробки результатів експериментів і математичного планування та аналізу експериментів і пошуку оптимальних рішень, перевіркою нульових гіпотез за теоретичними критеріями з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ (ймовірністю правдивого рішення $p = 0,95$) та статистичними оцінками ступенів правдивості та неправдивості рішень під час застосування кореляційного та регресійного аналізів і перевірки всіх рядів вимірювань або розрахунків на відповідність нормальному закону Гауса.

9. Зв'язок монографічного підручника з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» на кафедрі хімії відповідно за тематикою та планами науково-дослідних робіт університету, а також у ДВНЗ «Хмельницький національний університет» у міжкафедральній навчально-науковій лабораторії композиційних і мастильних матеріалів та досліджень, пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України «Створення нового покоління композиційних матеріалів з високим рівнем експлуатаційних характеристик» (реєстр. №0103V005788) та наукових тем з державною реєстрацією: «Розробка нових методів, процедур та критерії у теорії математичного планування та аналізу експериментів і пошуку оптимальних рішень» (реєстр. №0113U006390); «Створення нового покоління композиційних антифрикційних матеріалів на основі полімерних композитів і мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованих мінеральних рідин та рослинних олій» (реєстр. №0113U006315); «Наноплівки, наноматеріали та контактні явища під час високих та надвисоких тисків у динамічному контакті» (реєстр. №0113U006313).

10. Автори монографічного підручника щиро висловлюють подяку: кандидату технічних наук Черненкові М.М. та Морозову В.Г. (м. Москва) за поставку промислових зразків вуглецевих тканин та волокон, у тому числі й на замовлення авторів: кандидату хімічних наук Герасімову В.Д. (м. Володимир, РФ) за поставку зразків порошків ароматичного поліаміду, полііміду, поліфенілхіноксаліну, полібензоксазолу, поліоксадіазолу та інших термостійких полімерів тощо; старшому науковому співробітнику Гриневичу Р.В. (м. Хмельницький) та старшому науковому співробітнику Кириченко Л.М. (м. Хмельницький) за допомогу у проведенні трибологічних

випробувань; кандидату технічних наук, доценту Северіну В.М. (м. Суми) за отримання світлин поверхонь тертя методом електронної спектроскопії; доценту, кандидату технічних наук Буднику А.Ф. за співпрацю в оптимізації абразивостійкого композиту на основі теорії в'язкопружної аналогії Вольтера та використання методу варіацій.

Результати теоретичних та прикладних досліджень, що викладені у монографічному підручнику, знайшли відбиток та своє місце у докторській дисертації Г.О. Сіренка (1997) та кандидатських дисертаціях В.П. Свідерського (1981), А.Ф. Будника (1993) та Л.В. Базюк (2014), М.Б. Складанюк (2015) (науковий керівник кандидатських дисертацій був професор Г.О. Сіренко).

Теоретична частина монографії виконана та написана професором Г.О. Сіренком та доцентом В.П. Свідерським, дослідницька частина – доцентом В.П. Свідерським та професором Г.О. Сіренком, розрахункова частина та математичне моделювання, обробка результатів та оптимізація доцентами М.Б. Складанюк, Л.В. Базюк та професором Г.О. Сіренком.

*Професор Г.О. Сіренко
(провотис автора збережений)*

ВСТУП

Теплофізичні властивості, зокрема, теплопровідність і теплоємність являються одними з найважливіших характеристик дисперсних систем на основі полімерів. Знання про ці характеристики дозволяють обґрунтовано вибрати області застосування та оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із таких матеріалів. На даний час не розроблено єдиної, чіткої теорії теплопровідності і теплоємності не тільки колоїдних систем на основі полімерних композиційних матеріалів, а й навіть полімерів-матриці – дисперсійного середовища цих систем, зокрема й гомополімерів. Це обумовлено особливостями молекулярної будови полімерів та структури твердих колоїдних систем на їх основі, значною різновидністю структурних і фізико-хімічних перетворень, а також релаксаційним характером процесів, що в них протікають.

Відсутність теорії теплопровідності і теплоємності полімерів та дисперсних систем на їх основі утруднює прогнозування теплофізичних характеристик створюваних нових полімерних матеріалів. У цих умовах актуальним залишається питання експериментального вивчення теплоємності та процесів теплопередачі, зокрема теплопровідності в цілому в твердих дисперсних системах, в яких полімерна матриця є дисперсійним середовищем, а наповнювачі – порошки або волокна – дисперсною фазою.

Вивчення цих процесів сприяє успішному вирішенню двоєдиного актуального завдання. З одного боку, задовольняється попит народного господарства в плані паспортизації властивостей нових матеріалів, з іншого боку, накопичення експериментальних даних про теплофізичні властивості нових полімерних твердих дисперсних систем, які відрізняються між собою за природою і структурними особливостями, сприяє створенню теорії теплоємності і теплопровідності твердих дисперсних систем. Відсутність такої теорії до початкового моменту експериментального вивчення теплофізичних властивостей твердих дисперсних систем на основі полімерів привело до того, що для теоретичної інтерпретації отриманих результатів використовувалися положення уже сформованої теорії теплоємності і теплопровідності низькомолекулярних твердих тіл.

Відомо, що теплофізичні властивості твердих дисперсних систем на основі неорганічних волокон та термотривких полімерів у значній мірі залежать від розмірів та розподілу волокон за довжинами. Залежність цих властивостей, зокрема термотрибологічних, від температури і концентрації вуглецевих волокон та порошків, які хімічно-механоактивовані і мають гамма-розподіл або

розподіл Вейбулла, є маловивченою. На сьогодні не виявлений вплив параметрів розподілу нано- і мікророзмірних волокон за довжинами чи частинок нано- і мікропорошків за діаметрами. Окрім того, не вивчено розподіл частинок термостійких полімерів за розмірами і співвідношення параметрів цих розподілів з розподілом вуглецевих волокон за довжинами чи частинок порошків за діаметрами.

Є актуальним вирішення завдань по встановленню закономірностей зміни фізико-механічних та теплофізичних властивостей складних твердих дисперсних систем на основі модифікованих вуглецевих волокон, дисперсних порошкових матеріалів та термостійких полімерних матриць. У зв'язку з цим доцільним є вирішити завдання опису та оптимізації таких складних твердих дисперсних систем методами математичного планування багаточинникового експерименту.

РОЗДІЛ 1

Матеріали, методи та методики досліджень

1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ

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

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

Таблиця 1.1

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

№ п/п	Показник властивостей	Позначення	Розмірність	Полімер	
				низькотермостійкий, низькотеплостійкий	високотермостійкий, високотеплостійкий
1	Густина	ρ	кг/м ³	900-1450	1060-2000
2	Межа текучості за деформації 15-30%	σ_T	МПа	8-35	-
3	Межа міцності під час розтягу	σ_p	МПа	10-106	13,7-373
4	Міцність під час згину	$\sigma_{зг}$	МПа	12-173	10,8-294
5	Міцність під час стиску за деформації 2-10%	σ_c	МПа	12-128	70-294
6	Міцність під час зрізу	$\sigma_{зр}$	МПа	16-59	15,2-125
7	Відносне подовження під час розриву	ϵ_p	%	2-900	1-500
8	Питома ударна в'язкість	A	кДж/м ²	8-157*	5-245
9	Модуль пружності під час: • розтягу • згину • стиску	E_p $E_{зг}$ E_c	ГПа ГПа ГПа	0,78-4,12 0,15-3,43 -	0,89-12,0 0,46-4,81 2,07-5,60
10	Твердість за Бринеллем	НВ	МПа	13,8-293	147-295
11	Температура крихкості	T_{te}	К	138-268	118-213
12	Температура склування	T_g	К	193-419	161-793
13	Теплостійкість за Віка (під дією навантаження $p=0,49$ МПа)	T_v	К	343-503	406-679
14	Температура м'якшення	T_s	К	333-490	323-1073
15	Температура топлення	T_m	К	378-498	383-1300
16	Термостійкість: • за температурою початку хімічного розкладу • за температурою 50% хімічного розкладу	T_{xp}^0 T_{xp}^{50}	К К	413-653 443-679	453-1073 688-1243
17	Теплопровідність	λ	Вт/(м·К)	0,09-0,33	0,15-0,37
18	Теплоємність	C_p	кДж/(кг·К)	0,84-2,85	0,8-1,42
19	Коефіцієнт лінійного термічного розширення ($\times 10^{-5}$) (за 273-373 К)	α	К ⁻¹	6-55	1,1-7,0
20	Максимальна температура довготривалої експлуатації (1000 - 5000 год.)	T_{max}	К	273-413	403-573

*поліетилен не руйнується

Використання таких полімерів у вузлах тертя в умовах граничних навантажень обмежено також їх повзучістю: величина ϵ ,

яка дорівнює оберненому модулю об'ємного стиску, для сталі становить $5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$, для бронзи – $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, для нетермостійких полімерів – $(2-5) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$, що близько до величин ϵ для нафтових і полігліколевих олів: $(5-7) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [4].

2. Термостійкі, теплостійкі та термостійкі полімери, переважно гетероциклічні – чисто ароматичні або змішані (ароматичні + алкільні групи в полімерному ланцюзі) – мають високі фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 1.1). До таких полімерів відносять: складні поліетери – поліетилентерефталати, поліарилентерефталати, полікарбонати, флуор- та флуорхлорвмісні полімери (серед яких за властивостями виділяється політетрафлуоретилен), поліфенілени, поліфеніленоксиди, поліфеніленсульфіди, поліфеніленетеросульфони, поліксилілени, поліарилени, ароматичні складні поліетери (поліарилати), повністю ароматичні або змішані поліаміди, повністю ароматичні або змішані полііміди, поліамідоіміди, полібензімідазоли, полібензоксазоли, поліоксадіазоли, поліхіноксалини, полібензімідазопірони (пірони), полікарбазоли, поліпіролідони, полікарборани, поліборазоли, арилфосфоровмісні полімери, арилметаловмісні полімери, спіранові полімери, полімери з лінійно-конденсованими та з ангулярно-конденсованими структурами, спірооксетанові полімери, паркетні полімери зі структурою графіту, поліазопорфірини, полімери напівоксидів карбону, поліалазони, полісиліційоксиди тощо [7, 28, 110, 224]. За [110, 224] термічна стабільність високотермостійких полімерів зменшується в ряду гетероциклічних сполук: полібензімідазоли > полібензоксазоли > поліпіромеллітіміди (полііміди) > полібензімідазопіролони (пірони) > ароматичні поліаміди > поліоксадіазоли, а за [29, 271]: спряжені карбоцикли > драбинні структури > конденсовані гетероцикли > ізольовані гетероцикли > неспряжені карбоцикли.

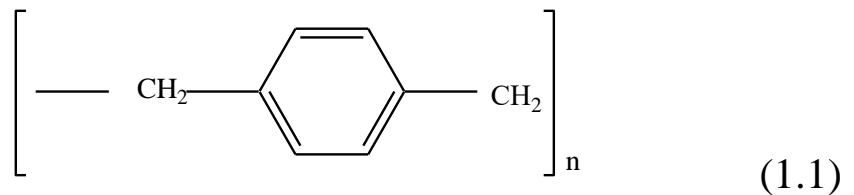
Характерні представники класів цих полімерів є [7, 28, 80, 109, 110, 163, 210-212, 224, 245] (фізико-механічні властивості – за 293-298 К):

- поліетилен високої густини, отриманий за технологією низького

тиску $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ ($T_{te} = 208 \text{ K}$; $T_g = 254 \text{ K}$; $T_v = 397 \text{ K}$; $T_s = 398-403 \text{ K}$; $T_m = 411 \text{ K}$; $T_{xp}^0 = 653 \text{ K}$; $T_{xp}^{50} = 679 \text{ K}$; $\rho = 950 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 25,5 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 27 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 25 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p = 525\%$; A (не руйнується); $E_{зг} = 0,66 \text{ ГПа}$; $HV = 50,6 \text{ МПа}$; $C_p = 2,31 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$; $\alpha = 40 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$);

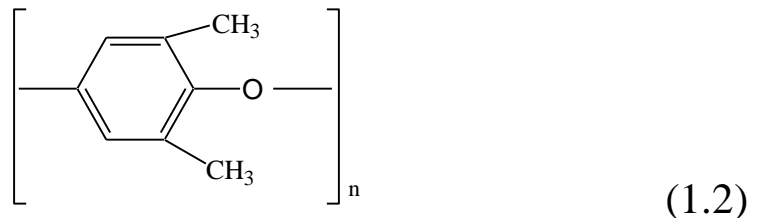
• політетрафлуоретилен $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ ($T_s = 600 \text{ K}$; $T_m = 600 \text{ K}$; $T_{xp}^0 = 688 \text{ K}$; $T_{xp}^{50} = 782 \text{ K}$; $\sigma_p = 19,6-24,5 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 12,3 \text{ МПа}$; $E_c = 0,69 \text{ ГПа}$; $E_{зг} = 0,46-0,83 \text{ ГПа}$; $\varepsilon_p = 400-500\%$; $A = 98 \text{ кДж/м}^2$; $C_p = 1,05 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$; $\lambda = 0,24 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$; $T_{max} = 533 \text{ K}$; $\alpha = 12,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$);

• полі-*n*-ксилілен



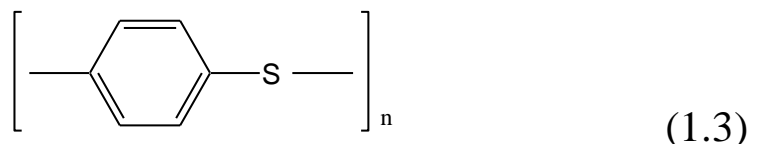
($T_g = 333-373 \text{ K}$; $T_m = 553-673 \text{ K}$; $T_{xp}^0 = 630 \text{ K}$; $T_{xp}^{50} = 798 \text{ K}$; $\rho = 1700-2000 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 40-79 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 79-240 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 121-294 \text{ МПа}$; $\alpha = (1,1-2,3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$);

• поліфеніленоксид



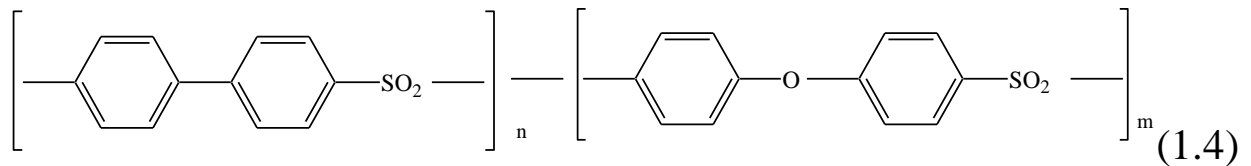
($T_s = 513 \text{ K}$; $T_{xp}^{50} \geq 698 \text{ K}$; $\rho = 1080 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 54-67 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 82-96 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 109-113 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p = 50-60\%$; $A = 9,8 \text{ кДж/м}^2$; $E_p = 2,41-2,63 \text{ ГПа}$; $T_v = 423 \text{ K}$);

• поліфеніленсульфід



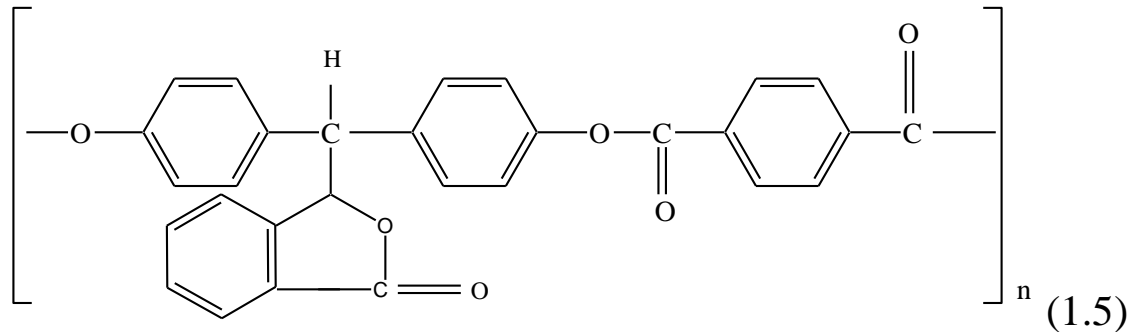
($T_s = 410 \text{ K}$; $T_{xp}^{50} = 970 \text{ K}$ (на повітрі); 1243 K (в інертному середовищі); $\rho = 1340 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 75 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 137 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 110 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p = 3\%$; $E_{зг} = 4,14 \text{ ГПа}$; $T_v = 410 \text{ K}$);

• поліфеніленетерсульфон



($n > m$; $T_g = 558 \text{ K}$; $T_v = 547 \text{ K}$; $\rho = 1360 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 90 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 124 \text{ МПа}$; $E_c = 2,72 \text{ ГПа}$);

• ароматичний складний поліетер (поліарилат), наприклад загальної формули



(Ф-1: $T_g = 538 \text{ K}$; $\rho = 1267 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 39 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 49 \text{ МПа}$; $E_p = 0,42 \text{ ГПа}$; $A = 19 \text{ кДж/м}^2$); (ДВ-101: $T_g = 498 \text{ K}$; $\rho = 1240 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 69 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 82 \text{ МПа}$; $E_{зг} = 1,75 \text{ ГПа}$; $A = 34 \text{ кДж/м}^2$); поліарилати мають $T_{xp}^0 = 648\text{-}745 \text{ K}$; $T_s = 403\text{-}773 \text{ K}$;

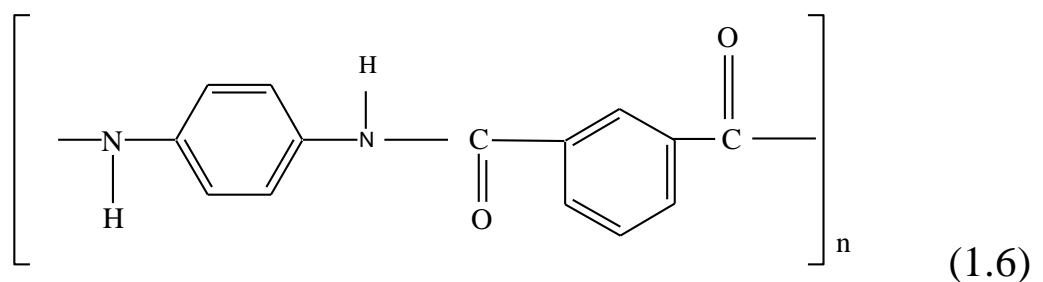
• ароматичні поліаміди мають такі властивості:

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

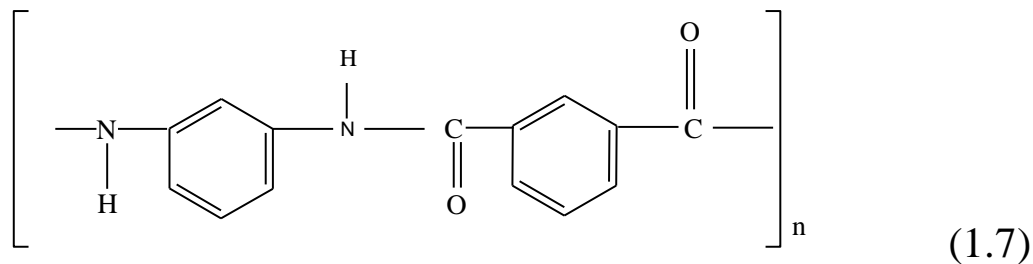
б) зразки, що отримані литтям ($\sigma_p = 166\text{-}201 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 274\text{-}294 \text{ МПа}$; $\sigma_c = 245\text{-}265 \text{ МПа}$; $A = 120\text{-}245 \text{ кДж/м}^2$; $T_v = 553\text{-}573 \text{ K}$);

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

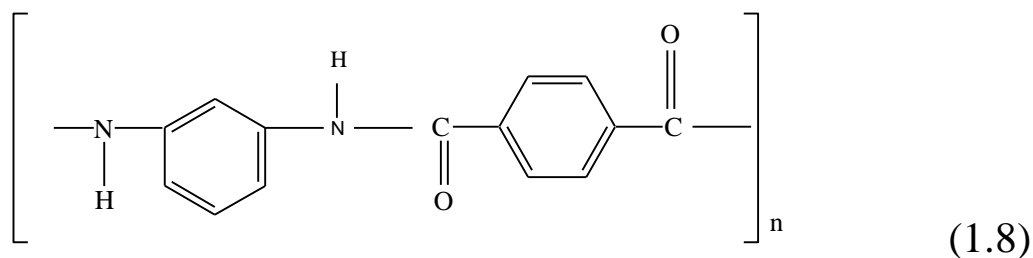
а) полі-*n*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 663 \text{ K}$):



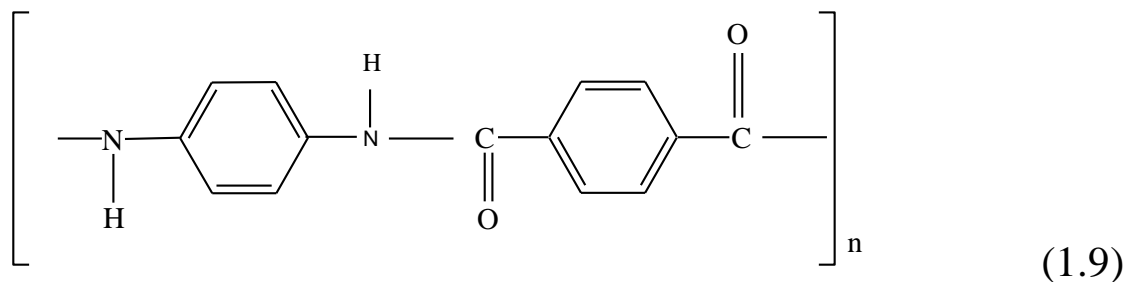
б) полі-*m*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 603 \text{ K}$; $T_g = 543 \text{ K}$):



в) полі-*m*-фенілентерифталамід ($T_{xp}^0 = 683 \text{ K}$):

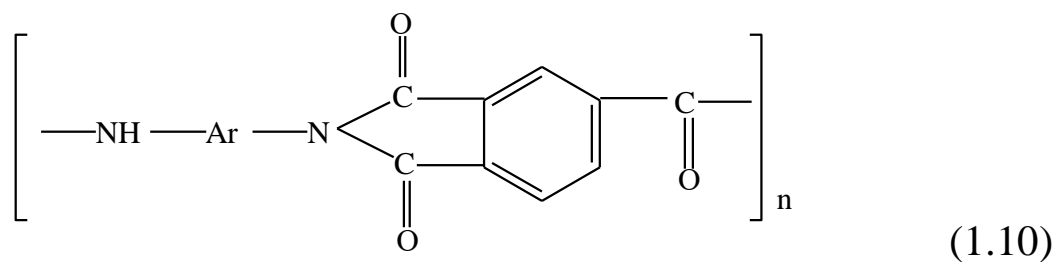


г) полі-*n*-фенілентерифталамід ($T_g = 793 \text{ K}$):



г) їх кополімери;

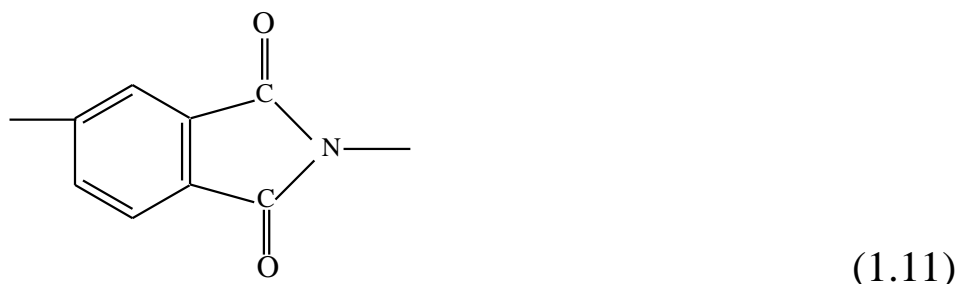
- ароматичний поліімідамід (поліамідоімід) (торлон)



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

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

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

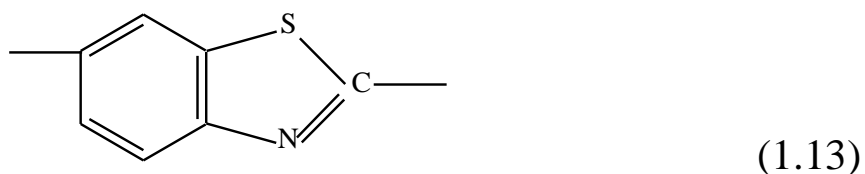


до цього ж класу гетероциклів відносять також [28]:

- бензімідазольне ядро



- бензтіазольне ядро



- бензоксазольне ядро



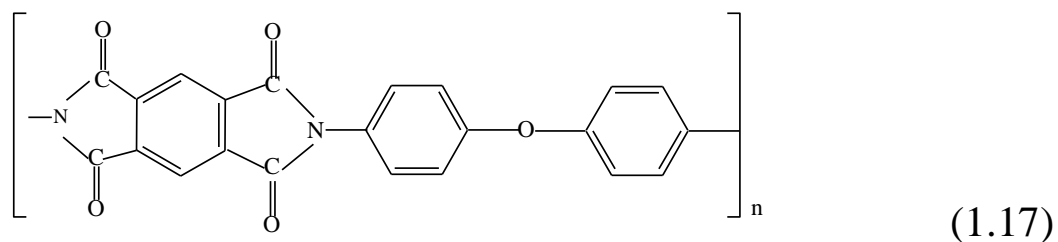
- оксадіазольне ядро



- хіноксалінове ядро



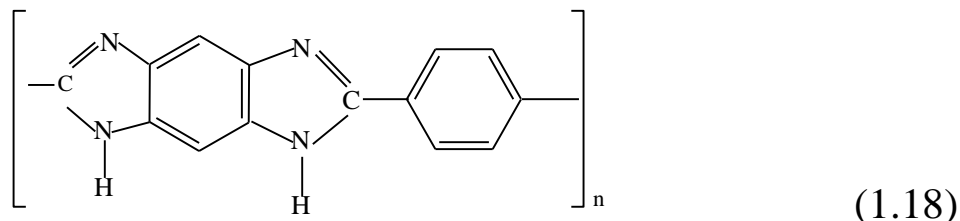
За [7, 28, 110] **полііміди**, яскравим представником яких, наприклад, є полі-(4,4'-дифенілоксидпіромеллітід:



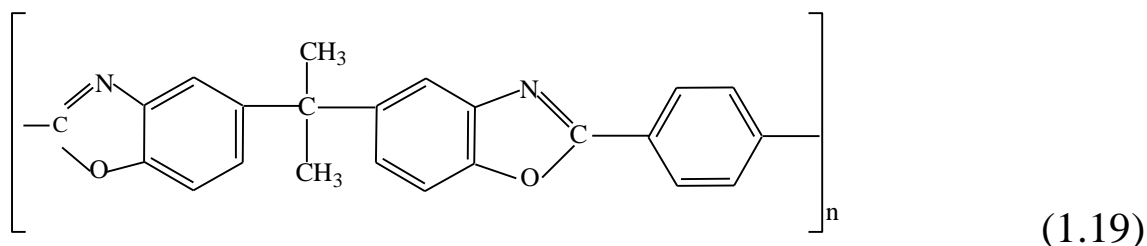
($T_g = 618 \text{ K}$; $T_s = 658 \text{ K}$; $T_{xp}^0 \geq 753 \text{ K}$), мають такі властивості: $\rho = 1290$ -

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

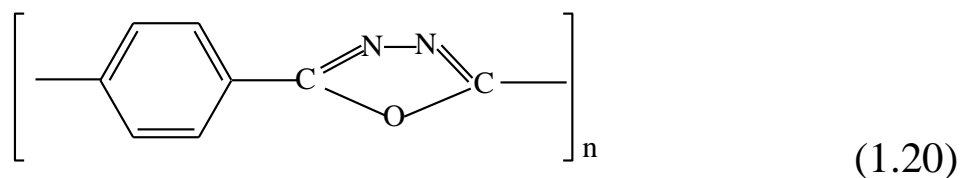
Полібензімідазоли мають $T_s = 563-873$ К; $T_{xp}^0 \geq 723-873$ К, наприклад ($T_{xp}^0 > 873$ К):



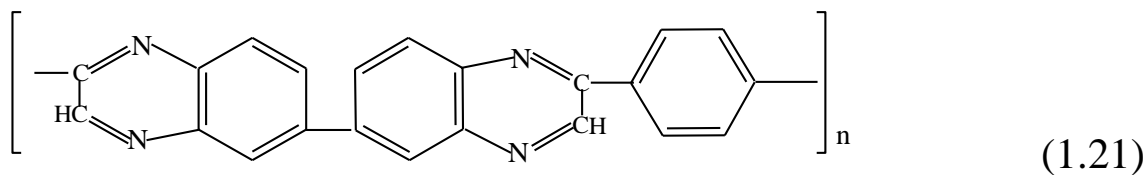
Полібензоксазоли, наприклад ($T_s = 673$ К; $T_{xp}^0 \geq 673$ К):



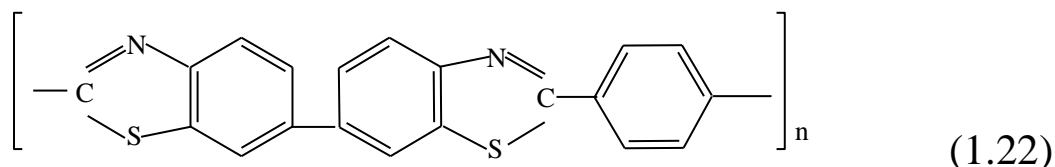
Поліоксадіазоли ($T_s = 623-725$ К; $T_{xp}^0 > 703-725$ К), наприклад полі-*n*-феніленоксадіазол ($T_s = 623$ К; $T_{xp}^0 \geq 703$ К):



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



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



3. Для досліджень використовували такі термостійкі полімери: політетрафлуоретилен (ПТФЕ) – фторопласт-4 з формою частинок волокнуватою, сферичною і у вигляді луски), ароматичний поліамід (АПА) – фенілон С-1; С-2; П; поліімід (ПІ) ПМ-69;

поліфенілхіноксалін (ПФХС); поліоксадіазол (ПОД); полібензоксазол (ПБО), з яких готували вироби за хіміко-механоактиваційною (ХМА) технологією [183]. Властивості цих полімерів наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

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

Характеристика	ПТФЕ фторопласт-4	Ароматичний поліамід фенілон			Поліімід ПМ-69
		С-1	С-2	П	
Густина, кг/м ³	2150–2220	1330	1330	1330	1370–1420
Міцність (МПа):					
• під час розтягу	14–35	100	120	100-150	118–183
• під час згину	14–18	150	200	130-150	210–229
• під час стиску	10–12	220	220	210-230	210–220
Подовження під час розриву, %	250–500	5	6,6	4	4-7
Модуль пружності (МПа):					
• під час стиску	700–800	3200–3300	3000–3200	3000–3300	2060–2260
• під час згину	470–850	–	–	–	2414–4415
Питома ударна в'язкість, (кДж/м ²):					
• без надрізу	> 100	20	35	20	110
• з надрізом (за Ізодом)	–	–	–	–	5
Твердість НВ, МПа	30–40	180	220	180	200–270
Теплостійкість за Віка, К	373–383	548	563	543	–
Температура (К):					
• крихкості	< 4	193	–	–	–
• склування	153	543	543	543	470–630
• топлення	590	703	703	703	> 673
• розкладу	> 688	> 695	–	–	> 695
Коефіцієнти:					
• лінійного термічного розширення, ($\times 10^{-5}$) К ⁻¹	25	3,13	–	3,5	2,3–5
• теплопровідності, Вт/(м К)	0,24	0,28	0,25	0,18	0,3
• питомої теплоємності, кДж/(кг К)	1,05	1,43	1,34	1,4	1,12

Класифікація вуглецевих волокон дана за [210, 212]: LM – низькомодульні (низькоміцні); МТ – середньої міцності; НТ – високоміцні; НМ – високомодульні; ГЦ – на основі гідратцелюлозної; ПАН – на основі поліакрилонітрильної тканини; σ_b – міцність волокна

під час розтягування; E_B – модуль пружності волокна під час розтягування; T_K – кінцева температура термообробки вуглецевих тканин; γ – відносне подовження під час розриву; d – середній діаметр волокна.

1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази

Дисперсійні середовища з термостійких полімерів наповнювали:

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

- базальтовими волокнами, які отримані в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАНУ з мінералів Берестовецького родовища і мали такі характеристики: $\rho = 2700$ кг/м³; $\gamma = 1-4$ %; $d = 11$ мкм; $\sigma_B = 1,8-2,2$ ГПа; $E_B = 93-114$ ГПа.

- термічно розщепленим графітом (ТРГ), який отримували під час імпульсної, високотемпературної термообробки сполук вкорінення окисненого графіту за способом [202-204], та інтеркальованим FeCl₃ графітом, який отримували за технологією [39, 83, 84].

Таблиця 1.3

Властивості вуглецевих волокон, отриманих з тканин [106]

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

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

Таблиця 1.4

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

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

*за даними виробника

1.3. Технологія хемо-механоактиваційна (ХМА) виготовлення зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену

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

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

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

1.4. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду

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

1.5. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліїміду

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

1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції

За технологією [8, 9], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки TiC та Al_2O_3 для мікроаналізатора вузьких фракцій 50-63 та 40-50 мкм. Мікропорошки більш вузької фракції

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

1.7. Хемічна та механічна активація вуглецевих волокон дисперсної фази полімерних композитів

1.7.1. Хемічна активація вуглецевих волокон

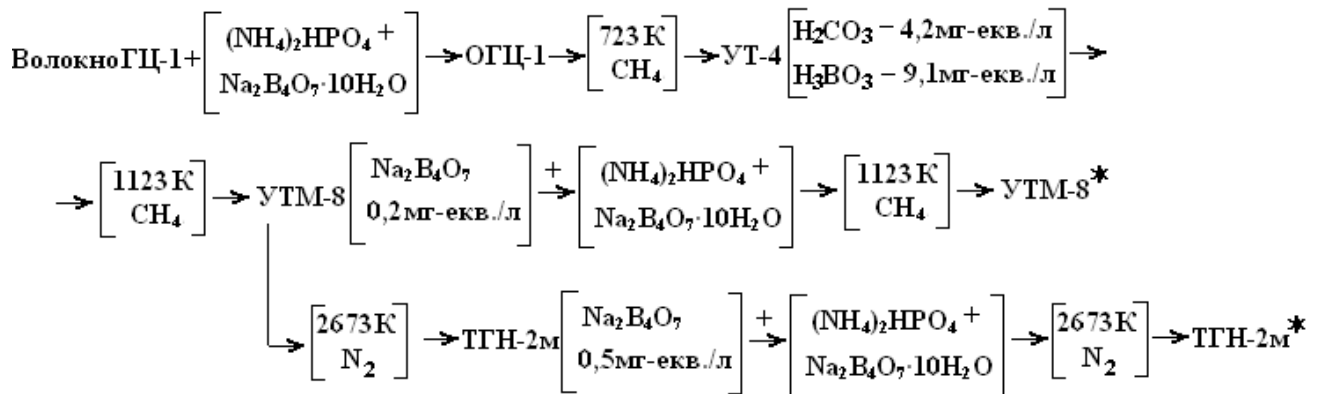
А) На технологічній стадії їх отримання. Досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, які були отримані з гідратцелюлозної (ГЦ) тканини із застосуванням попередньої обробки водним розчином суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1). Хімічно оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали в природному газі CH_4 за температури 723 ± 20 К шляхом протягування через руркову піч «Таммана» зі швидкістю 10 м/год. або 150 м/год. У підсумку отримували частково карбонізовану тканину УТ-4 з такими характеристиками [1, 7]: розривне навантаження (5 см смужки) тканини 100-160 Н/см (по основі) та 15-30 Н/см (по підтканню), вміст Карбону 60-70%, Бору 0,2%, Фосфору 0,5%, золи 1,5%; міцність волокна під час розриву 0,2-0,3 ГПа; модуль пружності волокна 3-4 ГПа, відносне подовження під час розриву 4,5-6,5%; діаметр волокна 11-14 мкм; коефіцієнт теплопровідності 0,08-0,09 Вт/(м·К). Подальшим відпалюванням тканини УТ-4 (без попереднього видалення сполук взаємодії Карбону з антипіренами) в атмосфері CH_4 за температури 1123 ± 50 К отримували карбонізовану тканину УТМ-8 з такими характеристиками [1, 7, 55]: розривне навантаження тканини 70-240 Н/см (за основою) та 20–100 Н/см (за підтканням),

вміст Карбону 66-72 %; сполук Бору 3,0-3,6 %; сполук Фосфору 3,0-3,6 %; золи 21-26 %; міцність волокна під час розриву $\sigma_B = 0,5-0,6$ ГПа, модуль пружності волокна під час розтягування $E_B = 30-50$ ГПа, діаметр волокна $d = 10-12$ мкм, відносне подовження під час розриву $\gamma = 4,5\%$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 0,08-0,12$ Вт/(м·К) (табл. 1.3).

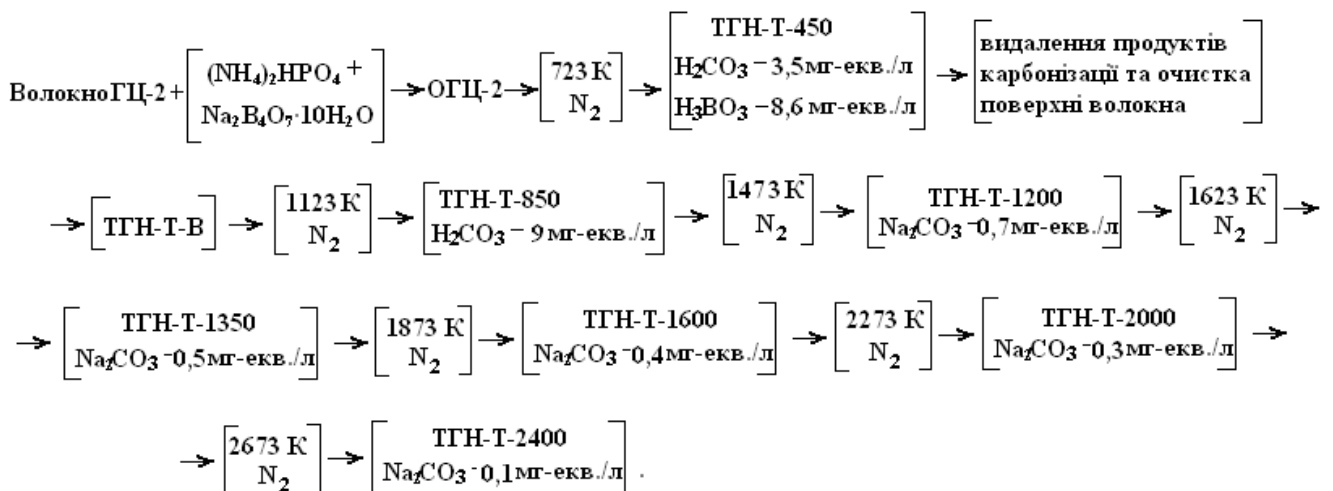
Тканину УТМ-8 термооброблювали за $2673 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ в атмосфері сухого N_2 і отримували графітовану тканину ТГН-2м, яка мала такі характеристики [1, 7, 106]: розривне навантаження тканини 150-160 Н/см (за основою) та 25-35 Н/см (за підтканням), вміст Карбону 99,1-99,3 %; вміст Гідрогену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

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

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



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



1.7.2. Механічна активація вуглецевих волокон

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

застосовували дробарку з швидкообертливими подовгими робочими ножами МРП-1 при 7000 об./хв.

За першою технологією змішування порошок полімерів і волокон здійснювали в МРП-1 на протязі 3-30 хв., при цьому в тверду колоїдну систему 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 твердої колоїдної системи) подрібнювали в МРП-1 до довжин 20-500 мкм, а потім змішували з порошком полімеру в МРП-1 впродовж 5 хв.

1.8. Методи досліджень

1.8.1. Дослідження фізико-механічних властивостей

Мікротвердість полімерних зразків визначали за Роквеллом за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н (кулька діаметром 1,13 мм). Мікротвердість металевих зразків визначали на приладі ПМТ-3. Твердість НВ полімерних зразків визначали за Бринеллем за методом втискування сталюї кульки на твердомірі ТШСП за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н на кульку. Міцність під час розтягування (σ_p) оцінювали на зразках у вигляді кільця діаметром 50×40 мм і висотою 10 мм. Міцність на згин (σ_3) оцінювали на зразках розміром 50×6×1,5 мм на робочій базі 42 мм. Міцність під час стиску (σ_c) оцінювали на зразках діаметром 10 мм і висотою 15 мм. Відносне подовження під час розтягування (ϵ) визначали на кільцевих зразках діаметрами $d = 50 \times 40$ мм і висотою $h = 10$ мм за допомогою жорстких напівдисків. Механічні випробування проводили на машині «Інстрон» із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв. Питому ударну в'язкість (А) визначали на стержнях діаметром $d = 15$ мм і довжиною $h = 80$ мм під час випробувань за методом Шарпі на ударному копрі КМ-0,4 та на зразках у вигляді пальчиків діаметром 10 мм і висотою 60 мм на копрі Каста. Теплостійкість визначали на зразках діаметром 5 мм і висотою

10 мм при питомому навантаженні 0,49 МПа за методом Віка [106]. Похибка вимірювання коливалася в межах 5-15 % для міцностей і 10-15% для модуля пружності і питомої ударної в'язкості. Перед випробуванням зразки кондиціонували 24 год. за температури 296 ± 1 К та відносної вологості $65 \pm 2\%$. Дослідження проводили за температури 296 ± 1 К.

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

1.8.2. Трибологічні випробування зразків полімерних композитів

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

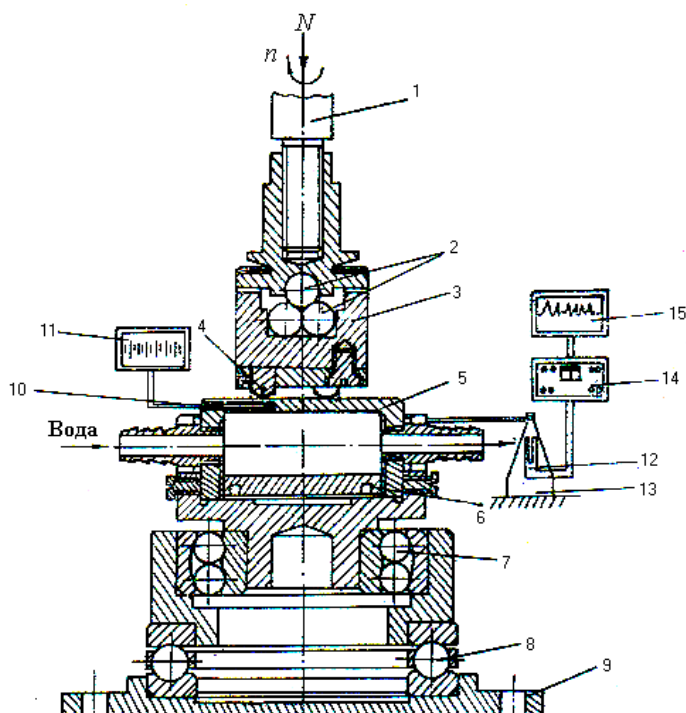


Рис. 1.1. Схема робочої частини ХТІ-85М: 1 – шпindelь; 2 – чотири кульова верхня опора – піраміда; 3 – стакан; 4 – зразки; 5 – контртіло; 6 – підставка; 7 – вальниця кочення радіально-упорна (дворядна, самоустановна); 8 – вальниця кочення упорна; 9 – стовба; 10 – термопара ХК; 11 – потенціометр КСП-4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

Регулювання швидкості ковзання проводили за допомогою двигуна постійного струму від $0,20 \pm 0,05$ до $10 \pm 0,05$ м/с. Постійне навантаження на зразки здійснювали через систему важелів.

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

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

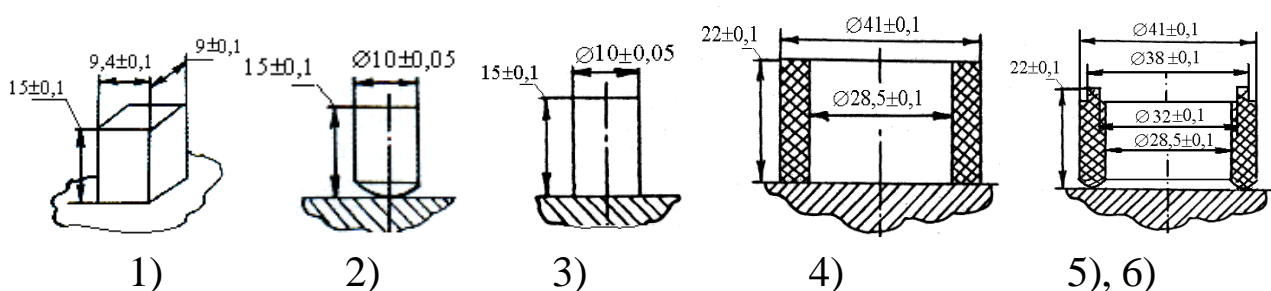


Рис. 1.2. Форма зразків і контакту при фрикційних випробуваннях.

Схему випробувань на трибометрі будемо позначати так: {I-1}, де I – вид фрикційного контакту, 1 – форма зразка. З метою відтворення вихідного контакту, зниження контактного удару і полегшеного

вимірювання зносу зразки за схемою {II-2} виконувалися циліндричними з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом $r = 6,35$ мм. Час (шлях тертя) випробувань вибирали таким чином, щоби результат вимірювань зносу перевищував похибку вимірювання в 10-15 разів. За схемою {II-2} проведено випробування за нормального навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $v = 1,15$ м/с та температури $T = 373$ К. Дослідження під час тертя без мащення проведені за умов: $N_i = 100$ Н, $v = 0,42$ м/с, $T_3 = 373 \pm 2$ К по сталі 45 (НВ $4,6 \pm 0,2$ ГПа; $R_{a0} = 0,3 \pm 0,05$ мкм).

1.8.2.2. Розрахункові формули трибологічних випробувань зразків:

1. Безрозмірна лінійна інтенсивність зношування:

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

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

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

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

де ΔV – зношений об'єм, мм³; N – нормальна навантага, Н;

S – шлях тертя, м; Δh – висота зношеної поверхні зразка, мм;

ρ – питома навантаження (нормальний тиск) на зразок, Н/мм² (МПа);

v – швидкість ковзання, м/с; τ – час випробувань, с.

3. Шлях тертя розраховували за формулою:

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

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

де K – коефіцієнт перерахунку;

A_n – показник на спідометрі до дослідження;

A_k – показник на спідометрі після дослідження.

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

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

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

n – число обертань шпинделя.

4. Розрахунок коефіцієнту тертя проводили за наступними формулами:

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

де $F_{\text{тр}}$ – сила тертя, Н; N – нормальне навантаження, Н;

$R_{\text{тр}}$ – радіус тертя, мм; f – зусилля, що вигинає тензопаличку, Н;

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

5. Питомий об'ємний знос визначали за формулою:

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

1.8.3. Електронні мікроскопічні дослідження. Методика дослідження. Поверхні зразків тертя і ВВ досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розрізнення об'єкту 30-50 нм та збільшенням від 20 до 26000. Збільшення змінювали ступенево з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і за цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»-модуляції. Рівень «у»-модуляції підбирали візуально по знімальному об'єкту (при необхідності навмисно збільшували рівень «у»-модуляції для виявлення ефекту і межі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином калій дихромату і етиловим спиртом. Зразки, які мали великий питомий електричний опір, під дією електронного пучка заряджалися, що приводило до викривлення зображення об'єкту. З метою зняття електричного заряду поверхні таких зразків покривалися шаром золота товщиною 10-15 нм. Термічне напилення золота проводили за допомогою вакуумного універсального посту ВУП-4. Для дослідження

поверхонь тертя і ВВ в мікроскопі на просвічування зразки отримували шляхом зрізу на ультрамікротомі УМТП-4. Зрізи виконували скляними і алмазними зрізувачами за подачі 0,01-0,012 мкм і лінійній швидкості різання 1,5-2,0 мкм/с. Досліди проводили на зразках у вигляді: дисків $D = 50 \pm 1$ мм, $h = 3 \pm 0,3$ мм; циліндрів $D = 10 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм і втулок $D = 50 \pm 0,2$ мм, $d = 40 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм.

1.8.4. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики

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

1.8.5. Теплофізичні випробування

1.8.5.1. Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності зразків твердих колоїдних систем проводили за допомогою вимірювача теплоємності ИТС-400 і вимірювача теплопровідності ИТЛ-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,1$ мм і висотою $10 \pm 0,5$ мм для вимірювання теплоємності і діаметром $15 \pm 0,3$ мм і висотою 3-5 мм для вимірювання теплопровідності в залежності від очікуваних значень. Плaskі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості поверхні $R_z = 0,63$ мкм. Число повторних дослідів дорівнювало 6.

Теплопровідність і теплоємність зразків досліджували лише на вихідних сухих твердих зразках, так як попадання слідів рідких речовин на контакти приладів недопустимо. При введенні в експлуатацію вимірювача теплоємності ИТС-400 та вимірювача теплопровідності ИТλ-400 робили градування. Вимірювання проводили в інтервалі температур 323-473 К через 25 К згідно стандартної методики.

1.8.5.2. Розрахункові формули теплофізичних випробувань:

1. Розрахунок теплоємності проводили за наступними формулами:

- теплопровідність тепломіра визначали за формулою:

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

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

$\tau_{ТМ}$ – середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з мідним зразком, с;

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

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

- середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах

з мідним зразком визначали за формулою: $\tilde{\tau}_{ТМ} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_{ТМi}}{n}$, (1.31)

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

n – число вимірювань ($n = 3$);

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

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

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

- повну теплоємність мідного зразка обчислювали за формулою:

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

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

$m_{зр.}$ – маса мідного зразка, кг.

- розрахунок теплоємності зразків твердих колоїдних систем

проводили за формулою: $C = \frac{K_T}{m_0} (\tilde{\tau}_T - \tilde{\tau}_T^0)$ (1.34)

де m_0 – маса досліджуваного зразка, кг;

τ_T^0 – час запізнення температури на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою, с; (τ_T^0 – стала вимірювача).

2. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності проводили за наступними формулами:

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

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

де n_0 – перепад температури на зразку, в мкВ;

n_t – перепад температури на робочому шарі тепломіра, мкВ.

- розраховуємо K_T без врахування поправки за формулою:

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

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

h – висота зразка кварцового скла, м;

S – площа поперечного перерізу кварцового скла, м²;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразка:

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

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

C_c – повна теплоємність стержня, Дж/К.

- розрахунок теплового опору R_K проводили за формулою:

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

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

h_M – висота мідного зразка, м;

- уточнений розрахунок K_T проводили з врахуванням середнього

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

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

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

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

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

σ_K – поправка, яка враховує тепловий опір R_K : $\sigma_K = R_K \cdot \frac{\lambda}{h}. \quad (1.40)$

- розраховували тепловий опір зразка R_0 за формулою:

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

розраховували теплопровідність досліджуваних зразків за формулою:

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

де h – висота досліджуваних зразків.

РОЗДІЛ 2

Теоретичні основи теплоємності та теплопровідності

2.1. Теплоємність. Означення

2.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі тепла

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

1) внутрішньої енергії u

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

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

2) ентальпії h

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

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

3) ентропії s

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

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

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

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

4) теплоємності.

2.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності

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

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

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

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

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

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

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

Істинна теплоємність. Істинною теплоємністю у даному термодинамічному процесі (x) називається теплоємність, що відповідає безконечно малій зміні температури. Це відношення

елементарної (безкінечно малої) кількості тепла δQ до безкінечно малої зміни температури dT :

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

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

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

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

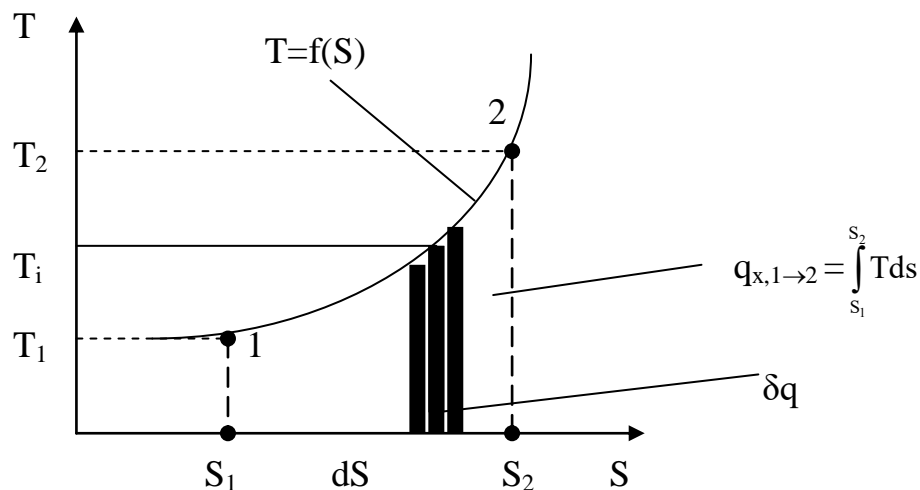


Рис.2.1. Кількість тепла за T-s діаграмою.

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

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

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

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

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

Для термодинамічного процесу

$$Q_{\Sigma} = Q + Q_{\text{вн.}},$$

де Q_{Σ} – сумарне тепло;

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

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

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

Для інших процесів:

якщо

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

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

а якщо

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

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

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

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

1. Масову (віднесену до 1 кг речовини)

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

де m – маса речовини.

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

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

2. Об'ємну (віднесену до 1м³ речовини)

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

де V – об'єм тіла.

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

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

3. Мольну (віднесену до 1 моля речовини)

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

де n – кількість моль.

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

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

Запишемо розмірності цих величин:

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

Розмірності тотожні, якщо (згідно (2.13)):

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

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

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

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

Тоді рівняння (2.13) набуває вигляду:

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

2.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями

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

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

Для кінцевого процесу (x) сумарна кількість тепла дорівнює:

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

де t – температура за шкалою Цельсія.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

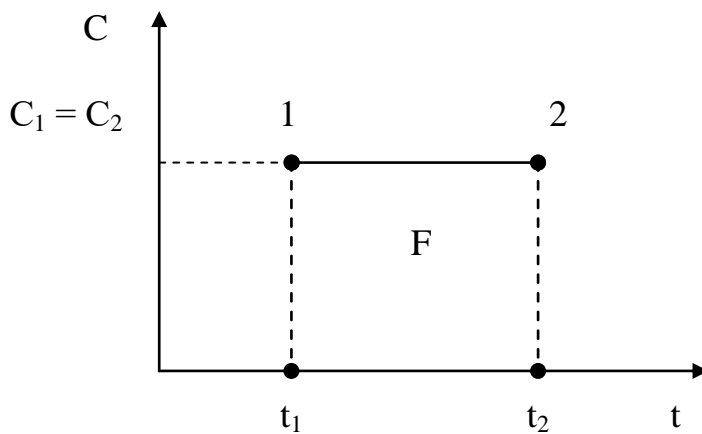


Рис.2.2. Залежність теплоємності від температури за $c(t) = \text{const}$.

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

Часто достатньо наближення другого порядку:

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

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

або іноді і першого порядку:

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

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

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

з (2.20)

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

з (2.21)

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

з (2.22)

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

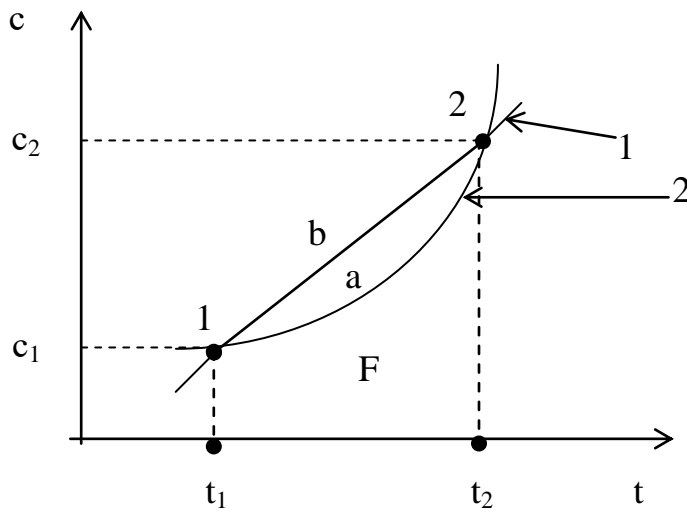


Рис.2.3. Залежність теплоємності від температури за $c = \text{var} \neq \text{const}$:
1– лінійна залежність; 2– нелінійна залежність.

Але часто аналітичний вигляд функції $c_x = f(t)$ невідомий, тоді для обчислення кількості тепла користуються означенням середньої теплоємності, яка визначена для кінцевого інтервалу температур (рис. 2.3):

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

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

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

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

Експериментально знайдені (або теоретично розраховані) величини середніх теплоємностей можуть бути зведені в таблиці

(табульовані), але при цьому необхідний перебір всіх сполучень температур. Тому, під час табулювання необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад $t_0 = 0^\circ\text{C}$.

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

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

$$= \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_2} t_2 - c_{\text{mx}} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}.$$

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

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

якщо $p = \text{const}$

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

якщо $v = \text{const}$

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

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

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

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

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

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

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

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

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

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

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

а) за інтерполяційним рівнянням

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

$$C_{\text{mp}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4} (t_2^4 - t_1^4) \right] =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3} (t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \frac{b_{111}}{4} (t_2 - t_1)(t_2 + t_1)(t_2^2 + t_1^2) \right] =$$

$$= b_0 + \frac{b_1}{2} (t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^2 + t_1 t_2 + t_1^2) + \frac{b_{111}}{4} (t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2);$$

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

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

в) за інтерполяційним рівнянням

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

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

г) за інтерполяційним рівнянням

$$C_x = b_0 + b_1 t$$

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

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

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

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

2.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей

показано на рис.2.3 в координатах $c-t$ [тут площа $F(t_1, 1, a, 2, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT$
 $= q_{x, 1 \rightarrow 2} \approx F(t_1, 1, b, 2, t_2) = c_{\text{mx}} \left. c_{\text{mx}} \right|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)$], а на рис. 2.5 в координатах $q-t$.

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

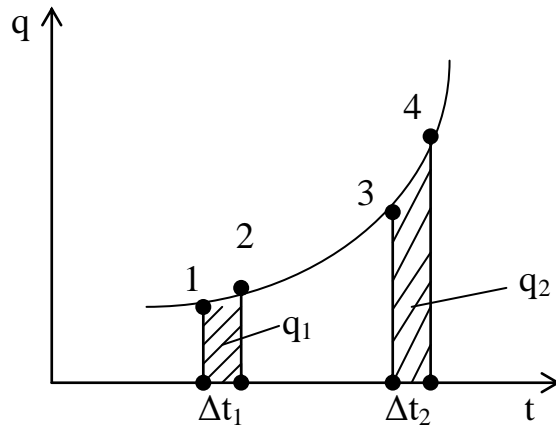


Рис.2.4. Залежність кількості тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

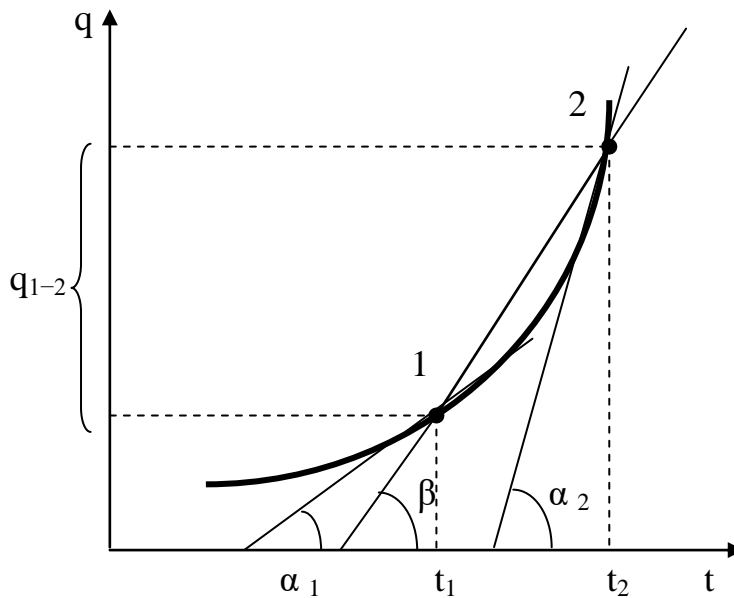


Рис.2.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах $q-t$.

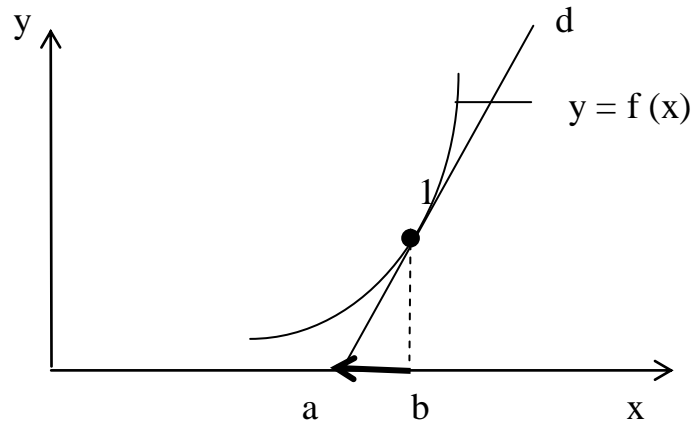


Рис.2.6. Визначення піддотичної до кривої $y = f(x)$ в точці 1:

ad – дотична, **ba** – піддотична.

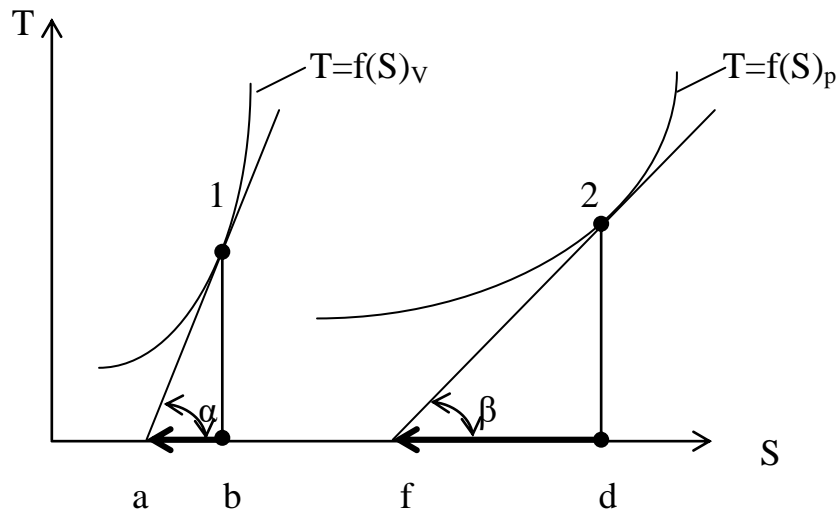


Рис.2.7. Геометричні образи ізохорної (| **ba** |) та ізобарної (| **df** |) теплоємностей.

2.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

2.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

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

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

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

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

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

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

$$\left| \overline{df} \right| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P} = \frac{T}{\operatorname{tg} \beta} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = C_P.$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} = \operatorname{tg} \alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} = \operatorname{tg} \beta;$$

Так як $C_P > C_V$, то $T/C_P < T/C_V$, тоді й $\operatorname{tg} \beta < \operatorname{tg} \alpha$, відповідно $\beta < \alpha$, (для $p = \text{const}$ і $v = \text{const}$ відповідно при решта рівних умовах). Звідси випливає, що на T-S діаграмі ізохора проходить більш стрімко, ніж ізобара.

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

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

2.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

2.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу

1. Ізохорна та ізобарна теплоємності

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

а) із першої форми запису першого начала термодинаміки

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

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

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

і далі

$$\frac{\delta q_V}{dT} = c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

Для ідеального газу

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

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

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

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

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки

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

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

$$\delta q_P = dh$$

і далі

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

Для ідеального газу

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

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

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

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

2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

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

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

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

Продиференціюємо рівняння (2.42) за температурою:

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

Для ідеального газу:

$$\frac{dh}{dT} = c_p, \quad \frac{du}{dT} = c_v, \quad \text{а з рівняння Карно-Клапейрона } pv=RT \text{ (де } R$$

– питома газова стала):

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

тоді $c_p = c_v + R,$

або $c_p - c_v = R. \quad (2.44)$

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

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

$$mc_p - mc_v = mR, \\ C_p - C_v = mR. \quad (2.45)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

або

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

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

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

б) для мольних теплоємностей, виходячи з того, що

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

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

необхідно помножити на μ :

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

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

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

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

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

3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

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

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

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

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

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

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

$$C_p - C_v = R$$

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

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

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

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

то ізохорна теплоємність:

$$C_V \equiv \delta Q_V = dU. \quad (2.50)$$

З аналізу рівнянь (2.49) і (2.50) випливає висновок, що для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізобарному процесі необхідно підвести δQ_p тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU (що відповідає $dT=1K$) і виконанню роботи розширення δL_p , а для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізохорному процесі необхідно підвести δQ_V тепла, яке витрачається лише на ту величину збільшення внутрішньої енергії (що відповідає $dT=1K$), при цьому термодинамічна робота не виконується, тому $\delta Q_p > \delta Q_V$, звідки $C_p > C_V$.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \kappa - 1 \quad (2.53)$$

Так як $C_P > C_V$, то $\kappa > 1$:

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{R + C_V}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}; \quad (2.54)$$

З рівняння (2.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише C_V , яка збільшується із зростанням температури, випливає, що значення κ зменшується із зростанням температури:

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_P}{C_P - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_P}}. \quad (2.55)$$

З (2.54), (2.55) випливає, що

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

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

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

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

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

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

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

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

Отримаємо

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

з (2.56)

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

то

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

звідки

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

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

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

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

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

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

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

отримаємо:

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

з (2.57) маємо:

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

то

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

звідки

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

6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна робота

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

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

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

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

$$dU = -pdV; \quad (2.72)$$

$$dH = Vdp. \quad (2.73)$$

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

то
$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{dH}{dU} = -\frac{Vdp}{pdV}. \quad (2.75)$$

З рівняння (2.75) отримаємо рівняння

$$\kappa pdV + Vdp = 0. \quad (2.76)$$

Відомо, що $d(pV) = pdV + Vdp. \quad (2.77)$

З (2.77) витікає:
$$Vdp = d(pV) - pdV. \quad (2.78)$$

Внесемо (2.78) в (2.76), отримаємо:

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

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

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

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

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

Рівняння (2.77) запишемо так:

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

Внесемо (2.83) в (2.76):

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

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

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

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

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

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

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

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

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

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

І нехай при цьому

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

коефіцієнт, який залежить від температури;

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

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

Звідки

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

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

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

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

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

Після інтегрування отримаємо вираз:

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

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

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

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

Звідки

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

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

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

2.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

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

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

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

Для даного процесу x і даного газу (N):

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

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

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

1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

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

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

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

Теплоємність в процесі:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Повний диференціал ентальпії:

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

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

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

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

Теплоємність в термодинамічному процесі:

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

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

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

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

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

Виходячи з того, що

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

вираз (2.118) набуде вигляду

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Для фотонного газу $C_V = 4aT^3V$.

2.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу

Із співвідношенням $\frac{C_P}{C_V}$ пов'язане співвідношення $\frac{K_S}{K_T}$, де коефіцієнт адіабатної стискуваності:

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

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

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

Так як $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0; \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, то $K_S, K_T > 0$. (2.128)

У рівняння адіабати

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

підставимо вираз

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (2.130)$$

отримаємо

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

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

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

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

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

За допомогою рівняння

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

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

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

Подамо (2.136) у вигляді:

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

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

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

Звідки

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

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

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

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

Звідки

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

2.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу

З рівняння

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

для політропного кінцевого процесу $1 \rightarrow 2$ витікає (після інтегрування):

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

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

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

то робота в політропному процесі

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

Тоді (2.144) перетвориться у вираз:

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

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

Врахуємо в (2.147) такі співвідношення:

$C_p - C_v = R$; $k = \frac{C_p}{C_v}$ – показник ізоентропи (оборотньої адіабати), коли $K(T) = \text{const}$ (випадок C_v сталої теплоємності) і можливістю інтегрування рівняння $p v^k = \text{const}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$3 \quad pv = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \text{const},$$

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

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

б) при $n < 0$, $C_v < C_n < C_p$;

в) з рівняння (2.150) при $n = 0$, $C_n = C_v \cdot k$, а коефіцієнт Пуассона

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \text{ то } C_n = C_p. \quad (2.154)$$

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

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

$$\text{г) при } 0 < n < 1, C_n > C_p; \quad (2.155)$$

$$\text{г) при } n < 1, C_n > C_v \quad (2.156)$$

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

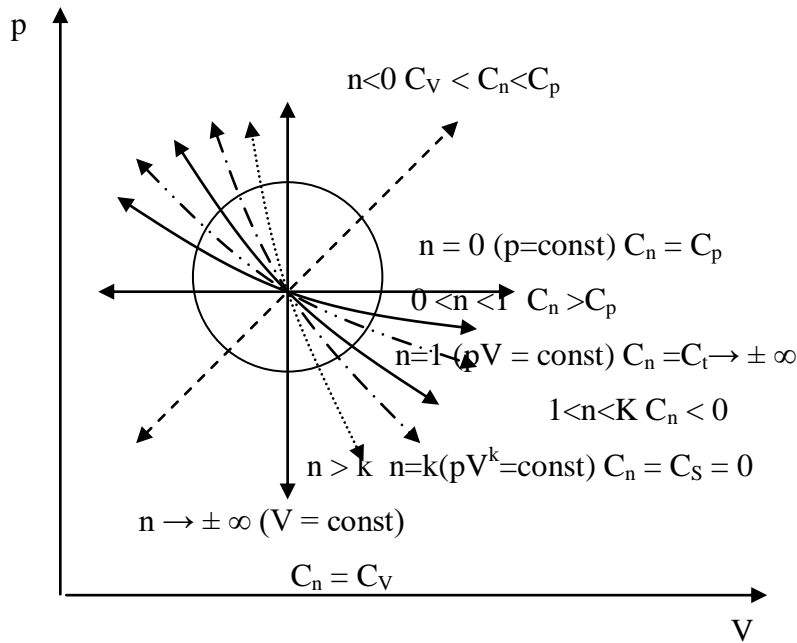
д) при $n = 1$ знаменник рівняння (2.150) $(n - 1) = 0$,

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

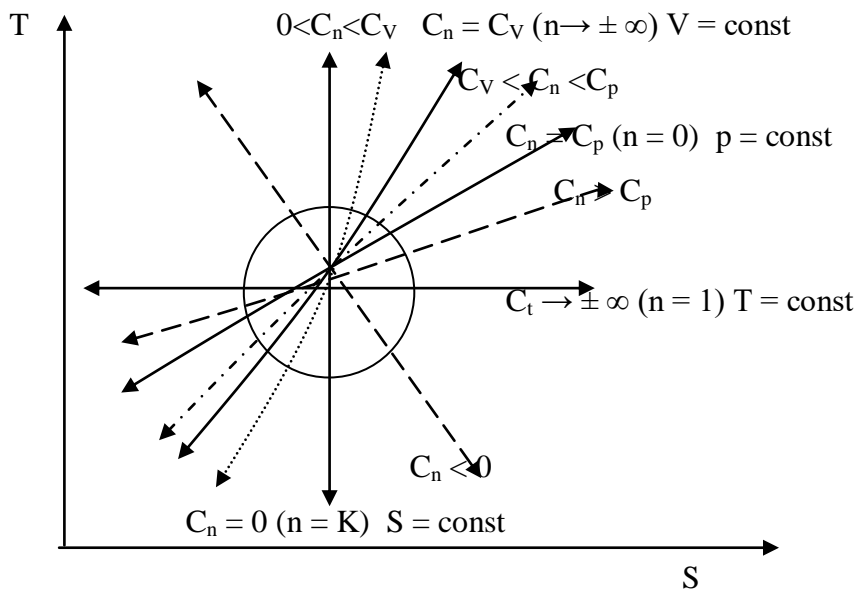
Для політропного процесу з показником політропи $n = 1$ політропна теплоємність є ізотермна;

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

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



a



б

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

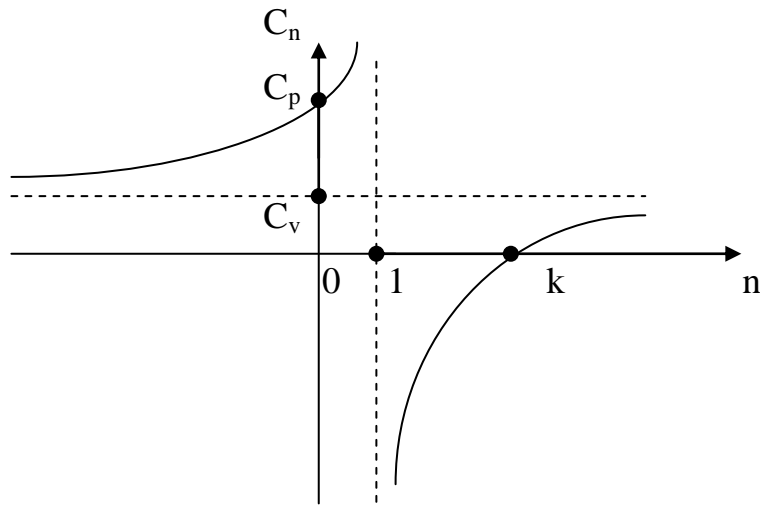


Рис. 2.9. Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n .

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

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

ж) при $n > k, 0 < C_n < C_v$ (2.160)

(III група політропних процесів розширення);

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

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

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

Тут $-\infty < n < 1, C_n \geq 0;$
 $k < n < \infty;$ (2.162)

$1 < n < k, C_n \leq 0.$

2.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

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

запишемо, що

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

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва

для **ідеального** газу $c_p - c_v = R$

для **реального** газу $c_p - c_v > R$.

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

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

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

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (2.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + pdV) + Vdp, \quad (2.167)$$

отримаємо

$$dH = TdS + Vdp; \quad (2.168)$$

для $p = \text{const}$

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

Звідки

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

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

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

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

для $V = \text{const}$

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

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

3. Диференціюючи рівняння $H = U + pV$ по температурі при $p = \text{const}$, отримуємо:

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

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

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

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

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

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

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

Звідки

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

або

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

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

Так,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

З рівняння

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

і далі

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

диференціюючи рівняння (2.187) за V , отримаємо:

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

і, підставляючи з рівняння Максвелла вираз (2.62)

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

в рівняння (2.188), отримаємо:

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

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

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

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

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

За допомогою рівняння (2.181) у вигляді:

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

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

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

За допомогою (2.181) у вигляді:

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

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

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

6. Рівняння

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

перетворимо таким чином:

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

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

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

отримаємо:

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

7. Рівняння

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

перетворимо таким чином

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

У (2.202) внесемо рівняння Максвелла (2.55) $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v$ у вигляді:

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

тоді отримаємо:

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

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

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_s \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}. \quad (2.205)$$

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

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

у вигляді:

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

отримаємо (2.205) в такому вигляді:

$$\frac{C_p}{C_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.208)$$

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

$$k = \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (2.209)$$

що співпадає з (2.141).

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

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

Рівняння (2.73)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

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

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

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

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

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

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

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

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

Рівняння (2.66)

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

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

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

і далі

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

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

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

Для ідеального газу:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

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

1. Якщо $S=S(T, V)$, то

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

З рівняння

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

отримаємо вираз для першого члену рівняння (2.228):

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

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

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

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

Звідки

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

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

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

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

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

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

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

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

що відбиває залежність $S=S(T, V)$.

2. Якщо $S=S(T, p)$, то

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

З рівняння

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

отримаємо вираз для першого члену рівняння (2.236):

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

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

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (2.236)

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ використаємо співвідношення (2.180) для частинних похідних:

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

Звідки

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

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

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

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

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

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

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

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

що відбиває залежність $S = S(T, p)$.

3. Якщо $S = S(p, V)$

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

Виходячи з визначення ентропії:

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

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

звідки

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

Аналогічно

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

звідки

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

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

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

що відбиває залежність $S = S(p, V)$.

2.8. Температурне поле

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

При цьому механізм переносу енергії у формі тепла здійснюється:

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

У рідинах і газах, на відміну від твердих тіл, винятково «чиста» теплопровідність може бути реалізована, якщо буде виключений механізм переносу тепла конвекцією. Винятково «чиста»

теплопровідність зустрічається в металах з високим ступенем бездефектності (фізичною моделлю може бути метал з ідеальною ґраткою) [79].

В щільних газах і рідинах середня відстань між молекулами порівняно з розмірами самих молекул мала, а кінетична енергія руху молекул того ж порядку, що і потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії. У зв'язку з цим перенесення енергії зіткненнями відбувається значно інтенсивніше, ніж в розріджених газах, і швидкість передачі енергії молекул від гарячих ізотермічних шарів рідини до холоднішим близька до швидкості поширення малих опорів тиску, рівної швидкості звуку. У твердих тіл має різну природу залежно від типу твердого тіла. У діелектриках, вільних електричних зарядів, що не мають, перенесення енергії теплового руху здійснюється фононами – квазічастинками, квантами пружних коливань атомів кристала. В твердих діелектриках, де α – теплоємність діелектрика, співпадаюча з теплоємністю газу фононів, середня швидкість руху фононів, приблизно рівна швидкості звуку [111].

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

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

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

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

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

де t – температурний (термічний) потенціал теплового поля;

x, y, z – декартові координати;

τ – час.

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

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

• Для нестаціонарного двовимірного поля це рівняння набуває вигляду:

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

• Для стаціонарного тривимірного поля:

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

• Для стаціонарного одновимірного поля:

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

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

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

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

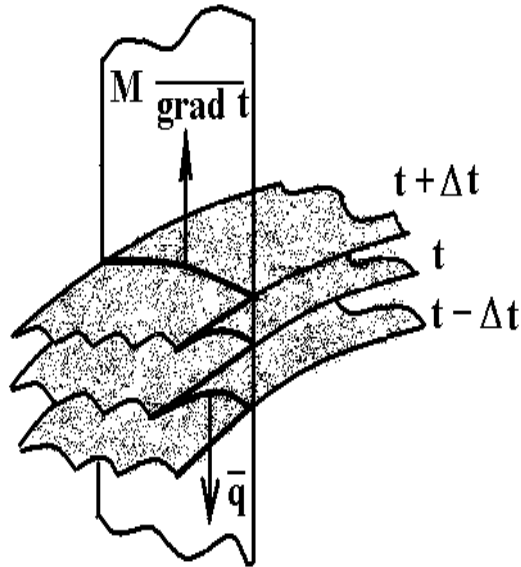


Рис. 2.10. Ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні.

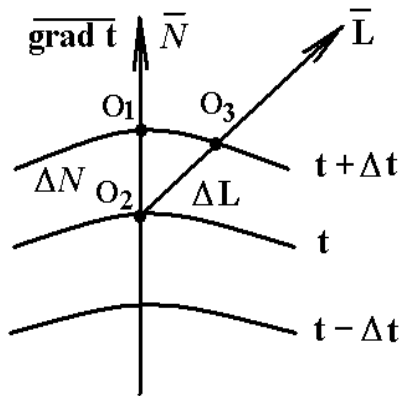


Рис. 2.11. Ізотермічні (ізопотенціальні) лінії.

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

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

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

Градiєнт температур – це вектор, що спрямований за нормаллю до iзопотенцiяльної поверхнi у напрямку зростання температури (позитивне значення градиєнта спiвпадає з позитивним напрямком нормалi до iзопотенцiяльної поверхнi або iзопотенцiяльної лiнii):

$$\overline{\text{grad } t} = n_0 \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.253)$$

i чисельно дорiвнює першiй похiднiй вiд температури за цим же напрямком:

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

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

$\overline{\text{grad } t}$ – температурний градиєнт (перша похiдна температури за вiдстаню за нормаллю $N(x, y, z)$);

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

Для одновимiрного поля:

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

Скалярна величина градиєнта температур не є однаковою для рiзних точок iзотермiчної поверхнi: вона бiльша там, де вiдстань ΔN мiж iзопотенцiяльними поверхнями менша. Величина $\frac{\partial t}{\partial N}$ у позитивному напрямку нормалi до iзотермiчної поверхнi (у напрямку зростання температури) має знак:

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

а у напрямку зменшення температури має знак:

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

Проекцiї вектора на координатнi вiсi Ox , Oy , Oz дорiвнюють:

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

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

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

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

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

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

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

Для одновимірного поля:

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

З формули (2.259), (2.260) знайдемо розмірність і сформулюємо фізичний смисл коефіцієнта теплопровідності. Для цього виразимо λ через інші величини за абсолютної величини (нехай температурне поле буде одновимірним):

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

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

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

Тоді, коефіцієнт теплопровідності λ чисельно дорівнює чисельнику:

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

або з

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

якщо $\frac{dt}{dx} = 1 \text{ К/м}$, то

$$\lambda \equiv |q|, \quad (2.266)$$

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

Перша похідна елементарної кількості енергії у формі тепла за часом:

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

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

поверхнева густина теплового потоку – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1 \text{ м}^2$ за час $dt = 1 \text{ с}$:

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

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

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

Вектор \bar{q} направлений за нормаллю \bar{N} до ізотермічної поверхні так, що позитивний його напрям протилежний позитивному напрямку \bar{q} та $\overline{\text{grad } t}$, тому у рівняннях ((2.259), (2.260), (2.266)) у правій частині мають знак мінус.

У скалярній формі рівняння (1.266) виглядає так:

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

Для одновимірного теплового поля рівняння (2.267) набуде вигляду:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx}. \quad (2.271)$$

Аналогічно (2.265) об'ємна густина теплового потоку визначається так:

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

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

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

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

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

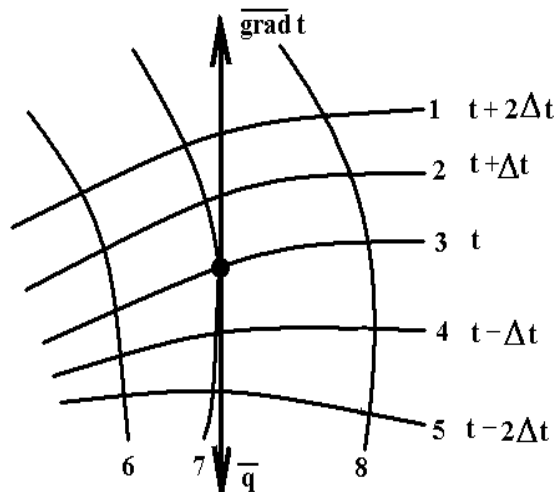


Рис. 2.12. Ізотерми (1-5) та лінії теплового потоку (6-8).

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

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

де dF – елемент ізотермічної поверхні.

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

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

Кількість енергії у формі тепла, що проходить через елементарну площу F_L , розташованої під кутом φ до площини, що дотична до ізотермічної поверхні (рис. 2.13) можна визначити за (2.278), якщо врахувати, що

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

тоді

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

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

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

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

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

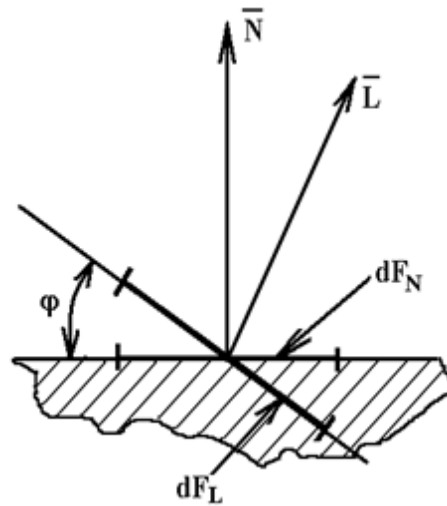


Рис. 2.13. Визначення площини dF_L під час розрахунків теплового потоку.

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

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

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

або у векторній формі:

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

Відхилення від закону Фур'є можуть з'явитися при дуже великих значеннях $\text{grad } T$ (наприклад, в сильних ударних хвилях), за низьких температур (для рідкого гелію He II) і за високих температур порядку десятки і сотні тисяч градусів, коли в газах перенесення

енергії здійснюється не лише в результаті міжатомних зіткнень, але в основному за рахунок випромінювання (промениста T). У розріджених газах, коли l порівняно з відстанню L між стінками, що обмежують об'єм газу, молекули частіше стикаються із стінками, чим між собою. При цьому порушується умова застосовності закону Фур'є і само поняття локальної температури газу втрачає сенс. В цьому випадку розглядають не процес T в газі, а теплообмін між тілами, що знаходяться в газовому середовищі [95].

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

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

Враховуючи наявність великої кількості літературних джерел інформації [29, 41, 51-53, 68, 86, 99, 120, 124-126, 128, 133, 143, 148, 152, 162, 215, 235-239, 247, 251, 257] по теорії теплопередачі, зокрема теплопровідності в твердих тілах та їх теплоємності і характер об'єктів, що вивчаються (ненаповнені і наповнені діелектричними і електропровідними дисперсними фазами кристалізуючі полімери) зупинимось лише на основних аспектах існуючих теорій теплопровідності. При цьому необхідно відмітити, що інтервал температур досліджень повинен бути в межах помірно низьких і порівняно невисоких температур (173-473 К). Процес теплопередачі у випадку, коли відносна зміна температури (T) на відстані середньої довжини вільного пробігу частинок мала, описується рівнянням Фур'є [126, 247]:

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

де q – поверхнева густина теплового потоку;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

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

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

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

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

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

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

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

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

Теплопровідність у діелектриках здійснюється атомами і йонами, які коливаються навколо своїх положень рівноваги в кристалічній ґратці. Розрахунок теплопровідності діелектриків було вперше проведено Дебаєм за формулою [235]:

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

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

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

ω_{Φ} – швидкість фононів.

Середня довжина вільного пробігу фононів може бути визначена за вивченням геометричного розсіяння фононів на фононах. У тому випадку, коли сили, що діють між атомами в ґратці,

викликають лише гармонійні коливання, зіткнення між фононами не відбувається. Розсіювання фононів визначається ангармонічними коливаннями. Середня довжина вільного пробігу фононів у цьому наближенні виражається аналогічно довжині вільного пробігу

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

де β – коефіцієнт ангармонійності. Звідси теплопровідність:

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

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

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

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

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

де α – стала ґратки;

θ – характеристична температура Дебая;

γ – стала Грюнайзена, яка визначається із співвідношення:

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

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

Таким чином, перенесення тепла в діелектриках складніше, ніж в металах, і до сьогоднішнього дня не розроблено єдиної теорії, відповідно, формули, які б виявляли залежність коефіцієнта

теплопровідності (λ) від температури (T) в широкому інтервалі температур.

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

Якщо врахувати, що молекулярна будова і структура полімерів визначають їх фізичні властивості, то стає очевидною необхідність розгляду впливу цих особливостей полімерів на їх теплопровідність. Теплопровідність полімерів, що кристалізуються, залежить від власної теплопровідності аморфної та кристалічної їх частин та їх співвідношення. Тобто теплопровідність полімерів, що кристалізуються, в першу чергу, залежить від ступеня їх кристалічності. На макроскопічні властивості високомолекулярних сполук, в тому числі і на теплопровідність, має вплив наявність довгих і гнучких ланцюгових макромолекул. При переході від низькомолекулярних некристалічних тіл до високомолекулярних загальний характер залежності теплопровідності від температури зберігається.

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

У роботах [5, 248] використовуються двофазні моделі, згідно яких полімер, що кристалізується, розглядається як гомогенна суміш кристалічних і некристалічних ділянок. Ці моделі дозволили пояснити температурну залежність теплопровідності. Айерман

припустив, що кристалічні області рівномірно розподілені в некристалічній матриці у вигляді частинок несферичної форми [5], тоді як Максвелл для електропровідності сумішей прийняв, що частинки мають форму куль. Ейкен для розрахунку теплопровідності таких сумішей вивів таку формулу [250]:

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

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

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

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

шляхом отримання інформації про теплопровідність полімерів, що кристалізуються, залишається, поки що, експериментальний.

2.10.3. Теплопровідність композиційних матеріалів на основі кристалічних полімерів

Матеріал, який складається із полімерної матриці – дисперсійного середовища і дисперсного наповнювача – дисперсної фази відносять до полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Для двокомпонентного композитного матеріалу важливим чинником є кількісне відношення між об'ємним вмістом середовища і фази в ПКМ. Об'ємний вміст фази в ПКМ:

$$\varphi = \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{н}} + V_{\text{п}}}, \quad (2.292)$$

де $V_{\text{н}}$ і $V_{\text{п}}$ – об'єм, відповідно, фази і середовища у твердій колоїдній системі.

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

$$(2.293)$$

де λ – ефективна теплопровідність ПКМ;

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

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

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

Як відомо, основними фізико-хімічними характеристиками дисперсної фази полімерів являються: тип дисперсної фази, форма частинок дисперсної фази, дисперсність, розподіл за розмірами, питома поверхня частинок і стан цієї поверхні. Ці особливості є визначаючими під час формування структури полімеру, а отже, і його властивостей, в тому числі і теплопровідності. Теплопровідність ПКМ з неелектропровідною дисперсною фазою здійснюється за фононовим механізмом. У випадку полімеру, що кристалізується, розсіювання фононів відбувається: на межі розділу кристалітів, на міжфібрилярних ділянках одного і того ж сфероліту, а також на межі розділу самих сферолітів. Присутність частинок дисперсної фази в полімерах, що кристалізуються, вносить допоміжні чинники у явище теплопередачі. На теплопередачу в ПКМ впливає теплопровідність дисперсної фази. Крім того, введення у дисперсійне середовище дисперсної фази приводить до появи теплового опору на межі розділу дисперсійне середовище – дисперсна фаза, а також за рахунок утворення поверхневого шару навколо частинок дисперсної фази. У випадку ПКМ з великим вмістом електропровідної дисперсної фази, коли між цими частинками знаходиться достатньо тонкий прошарок дисперсійного середовища чи настає прямий контакт між частинками, поряд з фононним механізмом додається також електронний. Товщина і властивості граничного шару, стан межі розділу дисперсійне середовище – дисперсна фаза, ступінь кристалічності дисперсійної фази, розміри кристалітів залежать від природи пари дисперсійне середовище – дисперсна фаза, а також від основних фізико-хімічних характеристик дисперсної фази.

2.10.4. Механізми теплопередачі у складних полімерних композитах

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

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

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

λ_T – теплопровідність контактів типу дисперсна фаза – дисперсійне середовище, чи типу дисперсна фаза – дисперсна фаза;

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

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

φ – об'ємний вміст дисперсної фази;

n_1 – число контактів типу дисперсійне середовище – дисперсна фаза;

n_2 – число контактів типу дисперсна фаза – дисперсна фаза;

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

2.10.5. Фізичні моделі для прогнозування теплопровідності полімерних композитів

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

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

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

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

де λ_1 – теплопровідність матеріалу дисперсійного середовища;

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

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

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

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

Поєднання методів теорії протікання і приведення до елементарної комірки [65] особливо ефективно для неоднорідних двокомпонентних колоїдних систем: діелектрика з теплопровідністю

$\lambda_{\text{Д}}$ і провідника – $\lambda_{\text{М}}$, причому $v = \frac{\lambda_{\text{Д}}}{\lambda_{\text{М}}} \approx 0$. Теорія протікання приводить до залежності, яка правдива для $v_{\text{С}} < v_{\text{М}} \leq 0,5$:

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

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

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

A – коефіцієнт рівняння (2.298), який змінюється від 1 до 1,6.

Елементарна комірка фізичної моделі приведена на рис. 2.14а. Як показали розрахунки, за малих значень $v_{\text{М}}$ провідникові ділянки

появляються у вигляді невеликих ізольованих кластерів (рис. 2.14в). По мірі зростання v_M до v_C кластери зливаються у безкінечний кластер (рис. 2.14б), при цьому з'являється структура із взаємопроникними компонентами. Розрахункова формула відносної теплопровідності для такої фізичної моделі складної колоїдної системи:

$$\frac{\lambda_{\text{ЕФ}}}{\lambda_M} = \bar{S}_1 + v \left[\frac{\Delta S}{1 - (1-v)\bar{\ell}_2} + \frac{2\bar{S}_3}{1 - (1-v)\bar{\ell}_1} + \bar{S}_4 \right], \quad (2.299)$$

де $\bar{S}_1 = \bar{\ell}_1$; $\bar{S}_2 = \bar{\ell}_2$; $\Delta S = \bar{\ell}_2^2 - \bar{\ell}_1^2$; $\bar{S}_3 = (1 - \bar{\ell}_2)\bar{\ell}_1$; $\bar{S}_4 = 1 - \bar{S}_2 - 2\bar{S}_3$, при цьому

$$\text{за } 1 > v_M > 0,5 \quad \bar{\ell}_1 = \left(\frac{v_M - v_C}{1 - v_C} \right)^{0,8} = \bar{\ell}_2;$$

$$\text{за } 0,5 > v_M > 0,15 \quad \bar{\ell}_1 = \left(\frac{v_M - v_C}{1 - v_C} \right)^{0,8}; \bar{\ell}_2 = v_C^{0,33};$$

$$\text{за } v_M < 0,15 \quad \bar{\ell}_1 = 0; \bar{\ell}_2 = v_M^{0,33}.$$

Дана кластерна модель добре описує концентраційні залежності тільки у випадку високодисперсних частинок дисперсної фази із частинками квазісферичної форми, наприклад, пірогенний аеросил, канална або ацетиленова згура тощо. За $3 \cdot 10^{-2} \leq v < 1$ формула (2.299) переходить у відому формулу Оделевського для статистичної колоїдної системи [158]:

$$\lambda_{\text{ЕФ}} = \frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + (3v_2 - 1)\lambda_2}{4} + \sqrt{\left[\frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + 3(v_2 - 1)\lambda_2}{4} \right]^2 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2}}, \quad (2.300)$$

де λ_1 і λ_2 – теплопровідності дисперсійного середовища та дисперсної фази відповідно;

v_1 і v_2 – відповідні об'ємні концентрації.

Формула Оделевського для складної колоїдної системи з кубічними частинками дисперсної фази, центри яких утворюють кубічну ґратку, а грані паралельні, має вигляд:

$$\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_1 \left(1 + \frac{v_1}{\frac{1-v_1}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 + \lambda_1}} \right). \quad (2.301)$$

Більший вплив на значення $\lambda_{\text{эф.}}$ має форма частинок дисперсної фази. Згідно теорії Максвелла-Бургера-Ейкена [66] ефективна теплопровідність для складної колоїдної системи має вигляд:

$$\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_1 \left[\frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) L v_2}{1 + (L-1)v_1} \right], \quad (2.302)$$

де L відображає вплив форми частинок:

- для шарових зерен: $L = 3\lambda_1 / (2\lambda_1 + \lambda_2)$;
- для частинок циліндричної форми: $L = (\lambda_2 + 5\lambda_1) / [3(\lambda_1 + \lambda_2)]$;
- для частинок у вигляді тонких платівок: $L = (\lambda_1 + 2\lambda_2) / (3\lambda_2)$.

Експериментальні значення теплопровідності частково кристалічних полімерів відповідають формулі Максвелла:

$$\lambda = \lambda_A \frac{2\lambda_A + \lambda_K + 2\chi(\lambda_K - \lambda_A)}{2\lambda_A + \lambda_K - \chi(\lambda_K - \lambda_A)}, \quad (2.303)$$

де λ_A і λ_K – теплопровідності аморфної та кристалічної фаз відповідно;

χ – ступінь кристалічності.

У складних колоїдних системах на основі полімерів важливу роль відіграють прошарки полімеру між частинками дисперсної фази [67]. Для таких систем запропоновано структуру твердої колоїдної системи розглядати як сукупність багатогранників, що описані навколо частинок дисперсної фази. Об'ємну концентрацію багатогранників частинок фази визначають із співвідношення:

$$v_{1\Gamma} = D v_M, \quad (2.304)$$

де $D = \frac{V_\Gamma}{V_0}$ – нормуючий множник;

V_Γ – об'єм багатогранника;

V_0 – об'єм частинки.

Геометричні параметри осередненого елемента (рис. 2.14г) залежать від середнього координаційного числа n_K :

$$y_3 = \sqrt{n_K - 1/n_K}, y_4 = y_3 / \sqrt{1 - v_{2K}}, \bar{h} = 1 - \Delta\bar{\ell} - \sqrt{1 - y_3^2}. \quad (2.305)$$

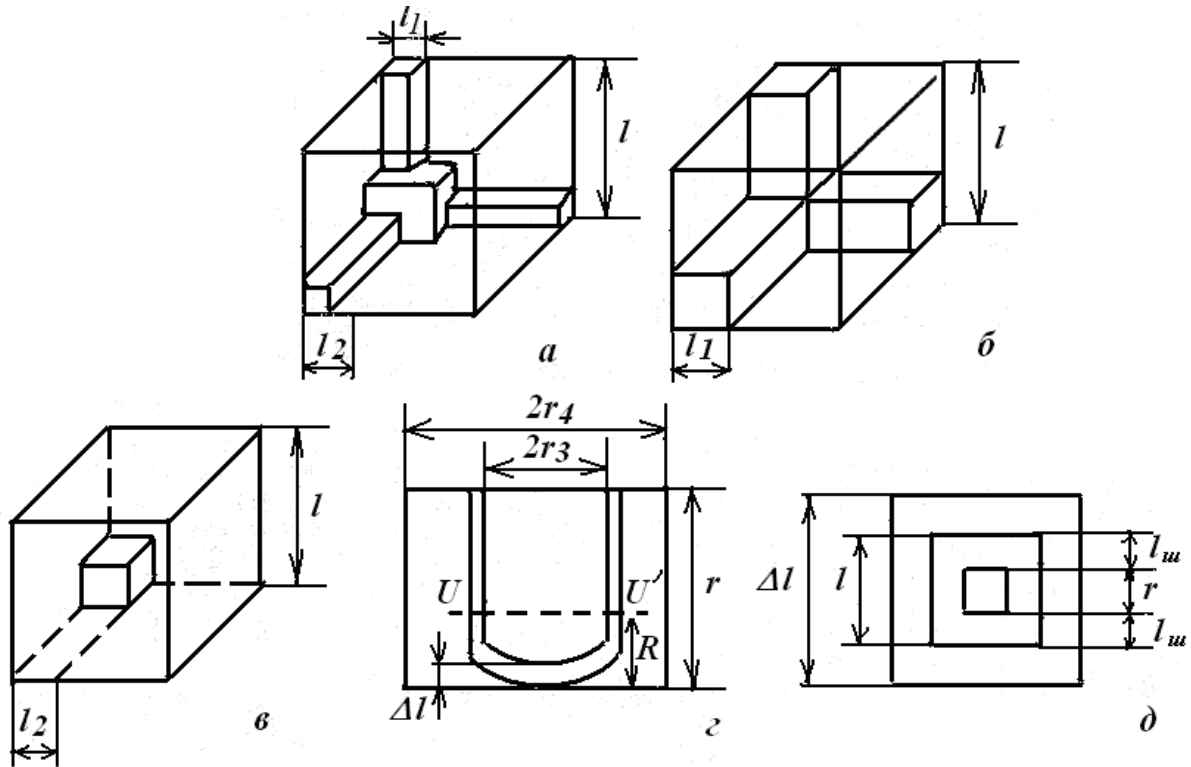


Рис. 2.14. Фізичні моделі структур складної колоїдної системи на основі полімерів: а) ізолюваний кластер; б) безкінечний кластер; в) ізолювані частинки дисперсної фази; г) з полімерним прошарком в місці контакту; д) з перехідним шаром підвищеної теплопровідності.

У свою чергу координаційне число однозначно пов'язане з концентрацією v_{2K} :

$$n_K = \left(v_{2K} + 3 + \sqrt{v_{2K}^2 - 10v_{2K} + 9} \right) / (2v_{2K}), \quad (2.306)$$

де $y_3 = r_3/r, y_4 = r_4/r, \bar{h} = h/r, \Delta\bar{\ell} = \Delta\ell/r$;

$\Delta\ell$ – висота тонкого прошарку в зоні контакту між частинками дисперсної фази;

v_{2K} – об'єм дисперсійного середовища (полімеру) в кластері із провідникових частинок, який відноситься до всього об'єму кластера ($v_{2K} = 0,4$). Для теплопровідності кластера отримують:

$$\lambda_{\text{к}} = \lambda_{\text{д}} \left[y_4^2 - y_3^2 + \frac{By_3^2}{y_3^2 + (1 + \bar{h})Bv} \right], \quad (2.307)$$

$$\text{де } B = \frac{2}{(1-v)^2} \left\{ \left(1 + \Delta \bar{\ell} - v\sqrt{1-y_3^2} \right) \left[\ln \frac{1 + B\bar{\ell} - \sqrt{1-y_3^2}}{\Delta \bar{\ell} + v(1 - \sqrt{1-y_3^2})} - (1-v)(1 - \sqrt{1-y_3^2}) \right] \right\}. \quad (2.308)$$

Розрахунок ведеться у такій послідовності:

- визначаються геометричні параметри осередненого елемента за (2.305);
- розраховується провідність осередненого елемента за (2.306);
- проводиться перенормування об'ємної концентрації на багатогранника за (2.304);
- визначається ефективна теплопровідність за (2.299).

У розрахунках припускається, що теплопровідність полімерного прошарку близька до теплопровідності дисперсійного середовища на основі полімеру. Але в літературі є дані, що заперечують це припущення і показують, що теплопровідність перехідного шару може бути значно вища, ніж дисперсійного середовища, ймовірно через структурованість молекул на поверхнях частинок дисперсної фази. Приводиться методика визначення теплопровідності перехідного шару ($\lambda_{\text{ш}}$) на основі простої моделі елементарної комірки (рис. 2.14д). Визначається $\lambda_{\text{шн}}$ із системи рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\text{шн}} &= \lambda_{\text{ш}} \left[\frac{\ell^2 - r^2}{\ell^2} + \frac{r^2}{(2\ell_{\text{ш}} - v_{\text{ш}}r)\ell} \right]; \\ \lambda &= \lambda_{\text{п}} \left(\frac{\ell}{\Delta \ell^2 - \ell^2} + \frac{v_{\text{п}}}{\ell} \right) / \left[\frac{\Delta \ell - \ell}{\Delta \ell} \left(\frac{\ell}{\Delta \ell^2 - \ell^2} + \frac{v_{\text{п}}}{\ell} \right) + \frac{v_{\text{п}}\ell}{\Delta \ell^2 - \ell^2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (2.309)$$

де $v_{\text{ш}} = \lambda_{\text{ш}} / \lambda_{\text{шн}}$; $v_{\text{п}} = \lambda_{\text{п}} / \lambda_{\text{пн}}$;

$\lambda_{\text{шн}}$ – ефективна теплопровідність системи перехідний шар-дисперсна фаза;

$\lambda_{\text{п}}$ – теплопровідність дисперсійного середовища на основі полімеру;

λ – експериментально визначена теплопровідність складної колоїдної системи з концентрацією дисперсної фази менше критичної.

Для складної колоїдної системи з низькопровідними анізодіаметричними частинками дисперсної фази (скловолокно, титан(IV)оксид тощо) концентраційну залежність $\lambda = f(v_H)$ можна описати за допомогою простої фізичної моделі (рис. 1.2). Тут анізодіаметрична частинка перерізу r_H^2 , захоплена шаром полімеру, утворює осереднений елемент форми паралелепіпеда перерізу r_H^2 . Припустимо $r_H = 1$, тоді об'ємна концентрація дисперсної фази $v_H = r_H^2 \cdot r / (r_H^2 \cdot r)$ і $r_H = v_H^{1/2}$.

Тепловий опір елементу в напрямку ОХ дорівнює:

$$R_{OX} = r/\lambda_{II} = [\lambda_H \cdot v_H / r + \lambda_{II} (1 - v_H) / r]^{-1}, \quad (2.310)$$

де λ_{II} – теплопровідність осередненого елемента в напрямку паралельному осі ОХ;

λ_H і λ_{II} – теплопровідність частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища (полімеру) відповідно. Звідси:

$$\lambda_{II} = \lambda_H \cdot v_H + \lambda_{II} (1 - v_H). \quad (2.311)$$

Складемо із елементів блок із стороною r (рис. 2.15). У напрямку ОХ такий блок володіє теплопровідністю λ_{II} , а в напрямку перпендикулярному вісі ОХ будемо обраховувати теплопровідність λ_{\perp} за моделлю ізольованого кластеру (2.299). Для моделювання структури складної колоїдної системи необхідний первинний елемент з ізотропними властивостями. Таким елементом може бути система блоків, яка являє собою куб зі стороною $3r$, при певній упаковці блоків (рис. 2.15). Тепловий опір такої системи в будь-якому напрямку ОХ, ОУ чи ОZ описується залежністю:

$$R = 1/(\lambda_{\text{ЕФ}} \cdot 3r) = \frac{1}{9} [1/(\lambda_{II} \cdot r) + 2/(\lambda_{\perp} \cdot r)], \quad (2.312)$$

звідки
$$\lambda_{\text{ЕФ}} = \frac{3\lambda_{II}\lambda_{\perp}}{\lambda_{\perp} + 2\lambda_{II}}. \quad (2.313)$$

Концентраційну залежність теплопровідності складної колоїдної системи з високотеплопровідними частинками анізодіаметричної гетерогенної системи можна описати рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\text{ГШ}} \frac{v_{\text{ГШ}}^{0,66}}{1 - (\lambda_{\text{П}}/\lambda_{\text{ГШ}}) \cdot v_{\text{ГШ}}^{0,33}} + (1 - v_{\text{ГШ}})^{0,66}, \quad (2.314)$$

враховуючи, що теплопровідність граничного шару у 2-3 рази перевищує значення $\lambda_{\text{П}}$, а об'ємний вміст граничного шару розраховується як частина «виключних» макромолекул [124]:

$$f = 1 - \frac{\Delta C_{\text{P}}}{\Delta C'_{\text{P}}}, \quad (2.315)$$

де ΔC_{P} і $\Delta C'_{\text{P}}$ – значення скачка питомої теплоємності під час склування відповідно наповненого і ненаповненого полімеру.

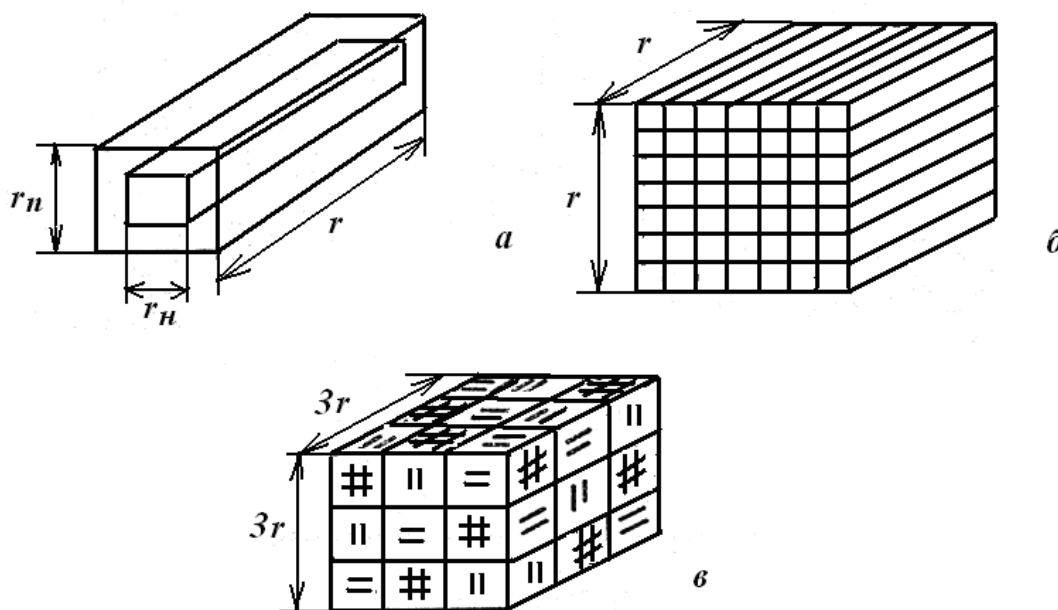


Рис. 2.15. Фізичні моделі структур складних колоїдних систем на основі полімерів з анізотропною формою частинок дисперсної фази: а) елементарна комірка; б) елемент з анізотропією теплопровідності; в) осереднений ізотропний елемент.

2.11. Теплоємність і теплопровідність полімерів

Теплопровідність і теплоємність являються одними з найважливіших експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів [38, 146, 181]. Знання цих характеристик дозволяють

правильно вибрати області застосування і оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із полімерних матеріалів. Відомо, що полімери мають значно вищу теплоємність і нижчу теплопровідність порівняно з металами та їх стопами [220]. Низька теплопровідність полімерів часто приводить до значного підвищення температури у зоні динамічного контакту з металевим контртілом і виходу з ладу елементів суміжної пари. Введення в полімери компонентів дисперсної фази, особливо мікророзмірних та нескінченної довжини вуглецевих волокон, створює складну тверду колоїдну систему, яка має підвищену теплопровідність і, відповідно, зносостійкість матеріалів [181]. Встановлено [3], що наповнення полімерів більш теплопровідними волокнами, ніж дисперсійне середовище веде до зростання теплопровідності. Якщо волокна розміщені перпендикулярно до поверхні динамічного контакту і за довжиною рівні товщині стінки підшипника, то можна отримати значне зростання теплопровідності, використовуючи, наприклад, неорганічні чи металічні волокна. Для твердих колоїдних систем з порошковою дисперсною фазою (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe, скловолокно тощо) теплофізичні характеристики змінюються порівняно мало.

Армування полімерів частинками з високою теплопровідністю може поліпшити тепловий режим на контактній поверхні і підвищити вантажопідйомність полімерного підшипника ковзання [216]. У роботі [274] розроблено дві схеми для визначення теплопровідності трьох класів твердих систем на основі полімерів (однонаправлених неперервних волокнистих, специфічних і пластинчастих листів), що базуються на комбінації паралельних і послідовних моделей. Порівняння розрахункових даних за цими моделями з експериментальними результатами показує на щільну кореляцію даних. Запропоновано два набори рішень, які названі практичними границями, що обумовлено їх простотою. Введення певного параметру дозволило уніфіціювати рішення для трьох класів складних твердих колоїдних систем на основі полімерів і запропонувати приблизні вирішення для двох інших класів:

однонаправлених коротковолокнистих і вирівняних шарових систем. Отримано формули [246] для розрахунку коефіцієнта теплопровідності ізотропних твердих колоїдних систем (для Si-епоксиду і пористої епоксидної смоли) з врахуванням розкидування властивостей компонентів. Отримані вирази узагальнюють формулу Оделевського на випадок середовищ з неперервним розподілом фізико-механічних властивостей.

На основі експериментів [276] розроблено розрахункову модель теплопередачі в процесі контактної сушки сипучих матеріалів. Модель базується на врахуванні сполучення теплопровідності у сухій і мокрій частинах шару («суха» і «мокра» теплопровідність) за неперервної зміни товщини обох частин шару з часом, причому ця умова може ускладнюватися перемішуванням матеріалу. В цьому випадку шар розглядається як нерухомий у проміжках між моментами перемішування, що враховується частотою перемішування. Приведена система рівнянь, які описують теплопередачу від теплоносія через стінку до шару сипучого матеріалу і всередині шару, що включає співвідношення «сухого» і «мокрого» коефіцієнта теплопередачі як функції частоти перемішування матеріалу. Тепловий розрахунок сушки, що проведений на основі запропонованої системи рівнянь, підтверджується дослідними даними, отриманими під час сушки сипучого пористого каталізатора як у вакуумі, так і за атмосферного тиску під час інтенсивної подачі повітря.

У роботі [267] вказано на особливості швидкого методу визначення термічних властивостей вогнестійких матеріалів (пісок у контакті з розплавами металів). За вимірюваннями течії розплаву металу в контакті з вогнестійким матеріалом можна визначити коефіцієнт теплопровідності та питому об'ємну теплоємність. Приведено температурні залежності теплопровідності і теплоємності для піску зі зв'язуючими і без них.

У роботі [263] розроблено комп'ютеризовані вимірювальні системи для визначення основних теплофізичних характеристик

полімерів. Система, використовуючи принцип реєстрації теплового потоку через зразок, використовується для досліджень твердих зразків, тонких плівок, рідин і полімерів, що топляться в процесі дослідження. Точність методу для матеріалів, що не топляться становить 3%, для матеріалів, що топляться – 5%. Адіабатичний калориметр дозволяє досліджувати гомогенні та гетерогенні системи, в тому числі і рідини в інтервалі температур від 473 до 573 К. Лазерна система з імпульсним тепловим потоком дозволяє проводити дослідження термостійких полімерів і твердих колоїдних систем на їх основі.

У роботі [156] вирішено завдання отримання складної колоїдної системи з підвищеною теплопровідністю на основі порошку, визначено оптимальне співвідношення розмірів частинок і пропорцій фракцій, що змішуються. Розроблено методику отримання твердої колоїдної системи з підвищеною теплопровідністю, яка представляє собою серію паралельних комп'ютерних і натурних експериментів з оберненим зв'язком. Як інструмент, що дозволяє за фракційним складом порошку визначити густину суміші, автори використали експериментальний програмний комплекс S3D фірми SIAMS. Отримано матеріал, який має теплопровідність у 3-4 рази більшу, ніж аналогічні матеріали, що використовуються в промисловості [3].

Так, у роботі [135] розраховано теплоємність неупорядкованих систем з сильними кулонівськими кореляціями, з використанням методу Монте-Карло і тривимірної моделі Ізинга для кластерного механізму мікроруйнувань в магнітному полі. Це дозволило створити модель, яка має великий комплекс властивостей в порівнянні з існуючими моделями і наближену до реальних об'єктів.

У роботі [280] приведено і проаналізовано порівняльні дані теплопровідності вуглецево-волокнистих матеріалів (ВВМ), що мають стрічкову форму, які досліджували двома методами: осцилюючим підведенням тепла і визначенням теплового градієнту. Також у роботі [147] розроблено метод вирішення як коефіцієнтних, так і граничних завдань теплопровідності для твердої колоїдної

системи, компоненти якої розкладаються за високих температур, а теплофізичні характеристики залежать від температури і ступеня розкладу. Апробація розробленого методу проводилася на зразках із склопластику на феноло-формальдегідному зв'язуючому з 50%-вим вмістом кварцевого волокна.

У роботі [221] експериментально показано вплив суміжної твердої поверхні на теплофізичні характеристики рідких мастильних матеріалів, які знаходяться в стані граничного шару. Оцінено роль поверхнево-активних компонентів оливи і активності поверхні твердого тіла на ступінь зміни теплопровідності і теплоємності рідинних шарів.

У роботі [157] математичний аналіз підтверджує шарове температурне поле в об'ємі кубу, що дозволяє досліджувати теплофізичні характеристики складних колоїдних систем.

У роботі [84] експериментально досліджено вплив напруги електростатичного поля на отримання високотеплопровідних полімерних покриттів теплообмінних поверхонь з метою зниження швидкості осадження на них дисперсних частинок і солей, що складають відходи. Показано, що зростання електростатичного поля впливає на зростання коефіцієнта теплопровідності у більшій мірі, ніж зростання вмісту колоїдного графіту: спостерігали зростання теплопровідності тільки до певного значення напруги електростатичного поля, що відповідає значенню напруги 70 В, а під час подальшого зростання напруги коефіцієнт теплопровідності зменшувався до 0,1-0,15 Вт/(м·К). Густина покриття із зростанням напруги електростатичного поля мала аналогічну залежність. У цілому досягнуто достатньо високих значень коефіцієнта теплопровідності до 0,3 Вт/(м·К) при товщині покриття 92 мкм. Термічний опір такого шару складає $(5-8) \cdot 10^{-4}$ (м²·К)/Вт і достатньо ефективно використовується при значеннях коефіцієнта теплопередачі 1200-2000 Вт/(м²·К).

У роботах [147, 167, 249] розроблено неруйнівний метод теплофізичного контролю структурних перетворень у полімерах і твердих колоїдних системах на їх основі.

У роботі [167] запропоновано модель, що враховує наявність пор і граничного шару навколо частинок дисперсної фази в полімерних колоїдних системах та дозволяє прогнозувати теплопровідність таких складних систем.

У роботі [265] розроблено новий підхід до визначення ефективної теплопровідності полідисперсних гранульованих шарів, що базується на використанні теорії лінійної упаковки і моделі одиничної комірки, яка дозволяє оцінити взаємозв'язок між частинками різних розмірів і ефективною теплопровідністю, замість прямого вимірювання шару при кожному розрахунку. Цей підхід потребує інформацію лише про два параметри, які легко вимірюються: початкової межі шару і відношення розмірів частинок (менших до більших). Проведено порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними, отриманими для гранульованих шарів, що складаються із суміші бінарних і трійних частинок (кубічні частинки: коефіцієнт сферичності 0,8060, еквівалентний діаметр 11,31мм, початкова межа шару 0,4333; 2 типи циліндричних частинок: коефіцієнт сферичності 0,7561 і 0,8693, еквівалентні діаметри 5,72 мм і 4,05 мм, початкові межа 0,5409 і 0,5012) і відзначено, що розрахункові та вимірні величини співпадають у межах похибки.

У роботі [153] реалізовано квазілінійний метод комплексного визначення теплопровідності, температуропроводності і теплоємності складних колоїдних систем. Подано короткий опис теоретичних основ методу, що базується на використанні характерної особливості у зміні температури у фіксованій точці зразка під час його нагріву зсередини. Приведено схему установки, що дозволяє одночасно визначати теплофізичні характеристики твердих речовин в інтервалі температур 473-1473 К.

У роботі [104] вивчено взаємозв'язок складу, структури і найважливіших фізичних властивостей твердих полімерних систем на основі полімерів з використанням методу математичного моделювання. Матриця складної колоїдної системи представляла собою частково кристалічний полімер з вираженими границями між їх аморфними та впорядкованими ділянками. Частинки дисперсної фази відрізнялися за формою і розмірами. Розрахунок проводили для узагальненого випадку, коли частинки дисперсної фази мали форму еліпсоїда і для них, як і для дисперсійного середовища, враховували наявність анізотропії фізичних властивостей. Приймали, що кристалографічні осі різних фаз співпадають, а дисперсійне середовище і частинки дисперсної фази мають симетрію не нижчу, ніж орторомбічна. Така структура представляє собою кубічну ґратку, елементарною коміркою якої є куб із заключним в ньому еліпсоїдом. Використано рівняння теплопровідності, яке враховує відмінність ефективного коефіцієнта теплопровідності (λ) від середнього значення через викривлення теплового потоку і змінною температури поблизу частинок дисперсної фази. За формулами Джексона-Корієлла розраховано верхню і нижню границі X , які порівнювалися з експериментальними даними і з границями електропровідності, що відповідають «виделці» Хашина-Штрикмана. Якщо співпадання з експериментальними даними було в межах 5-8%, то нижня (λ_H) та верхня (λ_B) межі теплопровідності відрізнялися від значень електропровідності (σ), що пов'язано із різним впливом даної структури на різні фізичні властивості твердої колоїдної системи. Математичну модель можна використати для прогнозування оптимальних режимів модифікації полімерних систем термообробкою, за яких значення X відповідає строгій нерівності $\lambda_H < \lambda_{\text{опт}} < \lambda_B$. Це дозволяє варіювати концентрацією і розмірами частинок дисперсної фази у твердих колоїдних системах, які характеризуються оптимальною теплопровідністю $\lambda_{\text{опт}}$.

У роботі [270] досліджено застосування методу кінцевого елемента для розрахунку ефективної теплопровідності твердих

колоїдних систем, армованих волокном. Співставленням аналітичних та експериментальних результатів, показано, що періодичність за певних температур приводить до більш точних результатів при високих об'ємних частках волокна. У твердих колоїдних системах з внутрішнім тепловим бар'єром опір теплопровідності змінюється в широких межах в залежності від теплопровідності між волокном і дисперсійним середовищем. Найбільша відповідність з експериментальними результатами була отримана для волокон з круглим і квадратним перерізами, коли безрозмірна провідність на границі розділу складала приблизно 30.

У роботі [266] з використанням термічної радіаційної калориметрії проведено одночасні вимірювання температуропроводності, теплопровідності і питомої теплоємності твердих зразків ситалу-9606 і пірексу-7740 за температур 523-673 К, що узгоджується з літературними даними.

У роботі [262] розглянуто методику розрахунку тензору теплопровідності двофазних гетерогенних середовищ, що містять випадково розподілені циліндричні частинки дисперсної фази, які орієнтовані в напрямку теплопередачі. Також оцінено вплив їх розмірів на теплопровідність твердих колоїдних систем. Проаналізовано аналогічні процеси в умовах випадкової чи групової орієнтації таких частинок.

У роботі [208] описаний спосіб визначення коефіцієнта теплопровідності та його розрахунку за формулою:

$$\lambda = \frac{8k}{\varepsilon_0 \pi^2} \cdot \frac{\Delta f}{D^2 f} \cdot \frac{UI}{d} \cdot \left\{ \frac{1}{U_{T_1}^{-2} \left[\frac{(\varepsilon_1')^2 + (\varepsilon_1'')^2}{\varepsilon_1''} \right] - U_{T_2}^{-2} \left[\frac{(\varepsilon_2')^2 + (\varepsilon_2'')^2}{\varepsilon_2''} \right]} \right\}, \quad (2.316)$$

де ε' – діелектрична проникливість; ε'' – коефіцієнт діелектричних втрат без дії зовнішнього електричного поля; k – стала Больцмана; ε_0 – електрична стала; Δf – лінія частот; f – частота вимірювання середнього квадрату флуктуаційних напруг на затискачах відповідно

першого – $U_{T_1}^{-2}$ і другого – $U_{T_2}^{-2}$ перетворювачів; U , I – напруга та сила струму нагрівача, що подає потік теплової енергії; d – товщина платівки; l – відстань між електродами.

У роботах [30, 82] приведено опис вимірювально-обчислювальної системи на базі модернізованого вимірювача теплопровідності ИТл–400. Представлено результати дослідження температурних залежностей теплопровідності і теплоємності ряду полімерів (ПММА, ПТФЕ) і твердих колоїдних систем на їх основі.

У роботі [270] методом граничних елементів проведено розрахунки теплопровідності твердих колоїдних систем за різних умов. Досліджено вплив розподілу армуючих волокон в складних системах. Результати розрахунків порівняно з експериментальними даними. У роботі [30] запропоновано підхід для визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності антифрикційного покриття для робочих режимів вальниці ковзання, за яких теплофізичні властивості матеріалів вузлів тертя змінюються незначно в інтервалі температур 293-353 К.

2.12. Теплофізичні властивості полімерних композитів

1. На основі політетрафлуоретилену (ПТФЕ). Встановлено [151], що використання ПТФЕ у вузлах тертя обмежено через низьку теплопровідність та високий коефіцієнт лінійного розширення. Тепло, що виділяється у зоні тертя внаслідок низької теплопровідності ПТФЕ відводиться погано, що приводить до інтенсивного зростання температури цієї зони і теплової напруги. У результаті цього полімер значно збільшує свої лінійні розміри, що в кінцевому результаті може привести до руйнування вузла тертя. Суттєво підвищити теплопровідність ПТФЕ можна шляхом введення у полімер частинок дисперсної фази з високим коефіцієнтом теплопровідності. У роботі [151] визначено, що таким вимогам відповідають вуглецеві дисперсні фази, зокрема кокс. Введення у ПТФЕ 40% (за масою) коксу призводить до суттєвого зростання теплопровідності даної твердої колоїдної системи. Досліджено також у [275] вплив дисперсної фази,

введеної у тверду колоїдну систему на основі ПТФЕ і скловолокна, що використовується для виготовлення стрічок транспортерів. Крім того, досліджено вплив кристалічності дисперсної фази на теплопровідність і проведено порівняння різних методів визначення кристалічності. Встановлено, що введення порошку алюмінію у ПТФЕ поліпшує перенос тепла через тверді колоїдні системи. Виміряна теплопровідність ПТФЕ з різними рівнями кристалічності за температури 505 К і показано, що вона лінійно зростає із зростанням цього параметру. У роботі [142] досліджували властивості зразків вуглецевого пластика на основі одноосьового армованого вуглецевого волокна і полімерного зв'язуючого, що виготовлені шляхом пресування. Ступінь наповнення волокном у зразках змінювали від 10 до 75%, що дозволяло, використовуючи правило об'ємних часток суміші, встановити залежність ряду властивостей від вмісту компонентів у зразках. Вивчення залежності зміни теплопровідності пластику від ступеня наповнення волокном показало, що коефіцієнт теплопровідності підпорядковується лінійному закону. Екстраполяція значень теплопровідності вимірних зразків на нульове значення наповнювача співпала з вимірюванням зразка смоли, тобто матриці, і склала 0,3 Вт/(м·К). У роботі [103] досліджено міцнісні, механічні, динамічні, теплофізичні і електричні характеристики твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ, наповненого коксом марки КЛ-1 дисперсністю ~ 10 мкм і графітом С-1 (00) дисперсністю ~ 1 мкм. Проаналізовано вплив ступеня наповнення, характер розподілу частинок дисперсної фази і їх дисперсність на фізико-механічні та електричні властивості твердих колоїдних систем. Показано наявність граничної концентрації дисперсної фази, за якої відбувається різка зміна властивостей. Із зростанням вмісту дисперсної фази (%) до 25-30 (32,3) або 1,5-3,0 (3,5) відбувається різке зниження, наприклад, питомого електричного опору (у дужках розрахункові значення) для твердих колоїдних систем, що містять кокс і графіт відповідно. Спостерігається суттєве зменшення граничної концентрації дисперсної фази із зростанням

дисперсності. Експериментально доведено, що механізм провідності у досліджуваних твердих колоїдних системах обумовлений утворенням просторової сітки із частинок дисперсної фази, що контактують. Встановлено адекватну залежність електро- і теплопровідності твердих колоїдних систем від концентрації дисперсної фази. Розроблено нову електропровідну полімерну тверду колоїдну систему, яка володіє високими експлуатаційними характеристиками, може використовуватися як матеріал для резистивних нагрівачів. Матеріал проявляє ефект саморегулювання нагріву за 473-493 К.

2. На основі ароматичного поліаміду (АПА). Ароматичні поліаміди – важливий клас термостійких полімерів [224], які містять в основному ланцюгу амідну групу. Високі π -порядки зв'язків у ароматичних поліамідах пояснюють підвищену жорсткість їх макромолекул, а, разом з тим, високу тепло- і термостійкість цих полімерів. Граничні температури експлуатації полімерних твердих колоїдних систем на основі ароматичних поліамідів у різних умовах визначаються різними властивостями: в одних випадках вони лімітуються хімічними властивостями (термостійкістю), в інших – теплофізичними (тепlostійкістю). На основі ароматичних поліамідів випускається пластична маса *фенілон*, властивості якої вивчені досить добре [115]. Термічний коефіцієнт розширення фенілону в інтервалі температур експлуатації (183-523 К) достатньо стабільний і у 2–3рази нижчий, ніж у інших пластмас. За коефіцієнтом розширення фенілон переважає алюміній тільки у 1,2 рази, бронзу – у 2 рази, сталь – у 3 рази [212]. Але ряд недоліків, особливо анізотропія фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей, обмежують їх застосування. Для покращення властивостей твердих колоїдних систем на основі ароматичних поліамідів під час тертя у них додають наповнювачі різної природи і дисперсності [105], які створюють умови для більш ефективного розсіювання підведеної енергії за рахунок неоднорідності структури, що призводить до зміни теплофізичних та фізико-механічних властивостей твердих колоїдних систем [216].

3. На основі полііміду. Системи із поліімідів характеризуються високою стабільністю розмірів і низькою повзучістю за високих температур, низьким коефіцієнтом тертя ($f = 0,05 - 0,10$ по сталі), високою термостійкістю і стійкістю до дії γ -випромінювання, швидких електронів і нейтронів [280].

У роботі [281] досліджено теплоємність зразка полііміду BPADA-m-PDA, отриманого поліконденсацією або методом ступеневої полімеризації, в інтервалі температур між 80 і 380К. Не знайдено термічних аномалій в цьому температурному інтервалі. Додатковий експеримент методом ДСК проведено в інтервалі температур 373-673К. Також не знайдено фазових переходів на цій ділянці температур. Склевання спостерігається за температури 492 К. Для дослідження характеристик розкладу проведено дослідження полііміду BPADA-m-PDA методом ТГА і знайдено, що цей поліілід починає розкладатися за температури 630 К [281].

РОЗДІЛ 3

Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон за довжинами та розмірів частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів

В основу математичного опису розподілу волокон і частинок дисперсної фази твердих колоїдних систем покладені роботи [108, 168, 175, 179, 197, 213, 284].

3.1. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон

1. Для вирішення завдання лінійного аналізу вихідних і дроблених волокон, частинок порошків графітів, TiC, Al₂O₃ без або разом з полімерними частинками використовували автоматичний аналізатор відображень мікрооб'єктів «Морфоквант» із обчислювальною машиною ЕС-5060. «Морфоквант» був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діапазон кроків під час сканування 512×512 і кількість різних ступенів тонів 128. При цьому відносна похибка лінійних розмірів становила 0,2 %. Програма забезпечувала аналіз 250 частинок за одну пробу (кількість проб для одного виду досліджень – 20-25, сумарна кількість частинок 5000-6250) і підбір ймовірного закону розподілу за критеріями хі-квадрат та омега-квадрат з рівнем значущості $\alpha = 0,05$. Для твердих колоїдних систем волокон та порошків з полімерами додатково досліджували розміри частинок на мікроскопі з рухомим моноклем з поділками 0,5 мкм. При цьому величина відносної квадратичної помилки під час обчислення розмірів частинок, що обумовлена випадковим розподілом їх у просторі, дорівнювала:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\% , \quad (3.1)$$

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

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

2. Усереднення емпіричного розподілу частинок дисперсної фази. Дослідження емпіричних числових розподілень за довжинами волокнистих дисперсних фаз у полімерах показало, що при

використанні дробарок типів дисмембратор, дезінтегратор, МРП-1, ці розподіли усереднюються теоретичними законами Вейбулла і гамма-розподілу, а також пов'язані з числовими розподілами об'ємні (масові) відповідні розподіли за довжинами.

На рис.3.1 показано емпіричний розподіл (у вигляді гістограми, яка є графічною оцінкою щільності ймовірностей розподілу) за довжинами ВВ УТМ-8. Дисперсії отримані на дробарці МРП-1 при частоті обертання ножів 120 с^{-1} , діаметрі ножів $0,345 \text{ м}$ і максимальній лінійній швидкості 127 м/с . Під час побудови гістограм розмах варіювання вибіркового даних розбивали на 20 інтервалів.

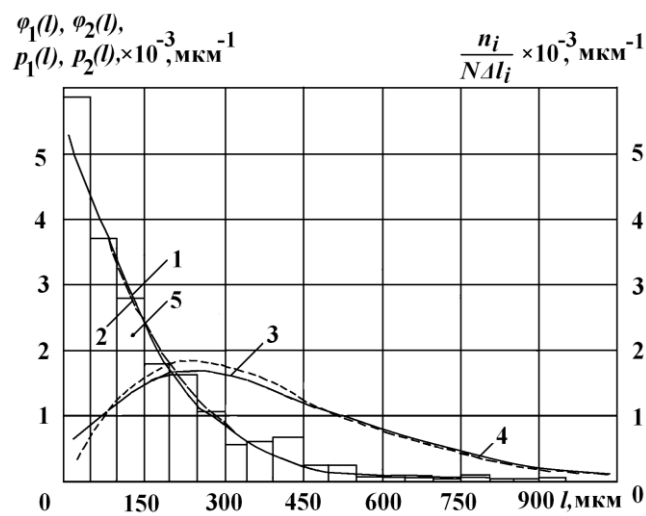


Рис. 3.1. Гістограма (5), числовий розподіл Вейбулла (1) та гамма-розподіл (2) за довжинами та об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (3) та гамма-розподіл (4) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення в дробарці МРП-1 протягом 80 с.

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

$$\omega_i(l) = \frac{n_i}{N} . \quad (3.2)$$

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

$$\omega_i(l) = \frac{\omega_i(l)}{\Delta l_i} = \frac{n_i}{N \Delta l_i} , \quad (3.3)$$

де Δl_i – довжина i -го інтервалу.

3. Теоретичний розподіл за довжинами. Оскільки властивості твердої колоїдної системи визначаються об'ємним (масовим) розподілом волокон за довжинами, то вкажемо на зв'язок між числовим і об'ємним (масовим) розподілом Вейбулла і гамма-розподілом. Щільність ймовірностей числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ визначається за [108, 175] таким чином:

$$\varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], l \geq 0, \quad (3.4)$$

з математичним сподіванням: $E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right), \quad (3.5)$

та дисперсією: $\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\}, \quad (3.6)$

де $\Gamma(x)$ гамма-функція [104]: $\Gamma(x) = \int_0^\infty \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt; \quad (3.7)$

α, δ – параметри розподілу Вейбулла.

Із (3.4), використовуючи [197], впливає щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами волокон:

$$P_1(l) = \frac{1}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], l \geq 0; \quad (3.8)$$

з математичним сподіванням: $M_1(l) = \frac{\alpha \cdot \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \frac{2\alpha \cdot \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)} \quad (3.9)$

та дисперсією: $D_1(l) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}. \quad (3.10)$

Щільність ймовірностей числового гамма-розподілу за довжинами волокон визначається за [108, 175] таким чином:

$$\varphi_2(l) = \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0, \quad (3.11)$$

з математичним сподіванням: $E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda},$ (3.12)

та дисперсією: $\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2},$ (3.13)

де λ, θ – параметри гамма-розподілу.

Із (3.11), використовуючи [197] впливає щільність об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)} l^\theta \exp(-\lambda l), \quad l \geq 0. \quad (3.14)$$

з математичним сподіванням: $M_2(l) = E_2(l) + \frac{1}{\lambda} = \frac{\theta+1}{\lambda};$ (3.15)

та дисперсією: $D_2(l) = \sigma_2^2(l) + \frac{1}{\lambda^2} = \frac{\theta+1}{\lambda^2}.$ (3.16)

Показники асиметрії As та ексцесу Ex гамма-розподілу визначаються за формулами [108]: $As = \frac{2}{\sqrt{\theta}}; Ex = \frac{6}{\theta}.$ (3.17)

Для усереднення емпіричних даних розподілу волокон за довжинами під час технологічних операцій будемо користуватися цими законами, перевіряючи відповідність емпіричного розподілу теоретичному за критеріями хі-квадрат Пірсона та омега-квадрат [213].

3.1.1. Розподіл вихідних вуглецевих волокон під час подрібнення

Згідно з [168], можна прийняти процеси зміни довжин ВВ в часі під час подрібнення в дробарках, млинках, дисмембраторі та дезінтеграторі ланцюжковими марковськими. Рішення зводиться до знаходження ймовірного закону розподілу волокон частинок за розмірами під час подрібнення. Граничний розподіл за довжинами

ВВ під час подрібнення є двопараметричним і за формою близький до розподілу Вейбулла або гамма-розподілу [168, 179].

Під час подрібнення вихідних ВВ довжиною 3-15 мм, отриманих під час різання на ножовій дробарці, які мали нормальний розподіл за довжинами, в дробарці МРП-1 при частоті обертання ножів 117с^{-1} , діаметрі ножів 0,205 м і максимальній лінійній швидкості 75 м/с, впродовж 3-30 хв. зі збільшенням часу подрібнення відбувається перехід від нормального розподілу до об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (а) або гамма-розподілу (б) за довжинами волокон (рис. 3.2). При цьому розподіл за довжинами стає вузьким і об'ємна частка основної фракції волокон зміщується в ділянку малих довжин: від 250-750 до 50-200 мкм (рис. 3.2). Як видно з рис. 3.2, за 30 хвилин подрібнення досягається граничний розподіл.

3.1.2. Розподіл вуглецевих волокон за довжинами під час змішування полімерних композицій

Дослідження розподілу волокон за довжинами під час змішування порошку ПТФЕ з ВВ в дробарці МРП-1 показали, що масові частки довгих і коротких волокон зростають із збільшенням часу подрібнення в залежності від дисперсності вихідних волокон (рис. 3.3). Введення у вихідний полімер коротких волокон, що мають розподіл Вейбулла і гамма-розподіл за довжинами, при малому часі подрібнення не змінює закон розподілу, причому частка довгих волокон швидко зменшується із зростанням часу подрібнення. Із зростанням часу подрібнення від 3 до 30 хв. відбувається зменшення середньої довжини (і середнього квадратичного відхилення) ВВ від 243 до 78 мкм і від 180 до 62 мкм відповідно. Під час введення довгих волокон змінюється закон розподілу за довжинами від нормального до гамма-розподілу і розподілу Вейбулла, при цьому зростання часу подрібнення від 3 до 30 хв. приводить до зменшення середньої довжини і середнього квадратичного відхилення ВВ від 260 до 94 мкм і від 200 до 76 мкм відповідно.

Як видно з рис. 3.3, під час змішування довгих ВВ дисперсної фази з дисперсійним середовищем ПТФЕ за 30 хв. не досягається

граничний розподіл, в той же час під час змішування коротких волокон дисперсної фази для твердої колоїдної системи з граничним розподілом волокон (30-60 хв.) за 5-10 хв. досягається стан об'ємного розподілу, близького до граничного.

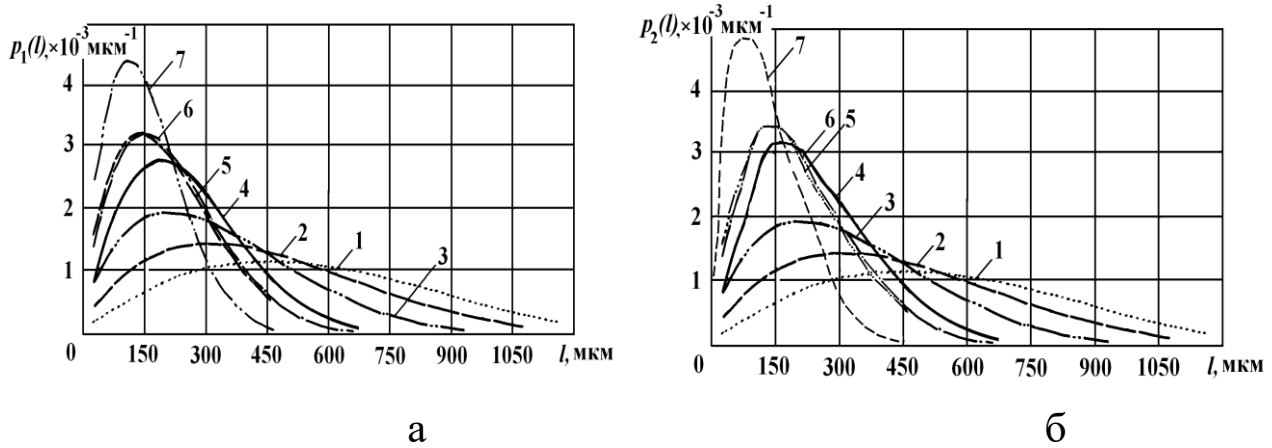


Рис. 3.2. Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами ВВ УТМ-8 після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

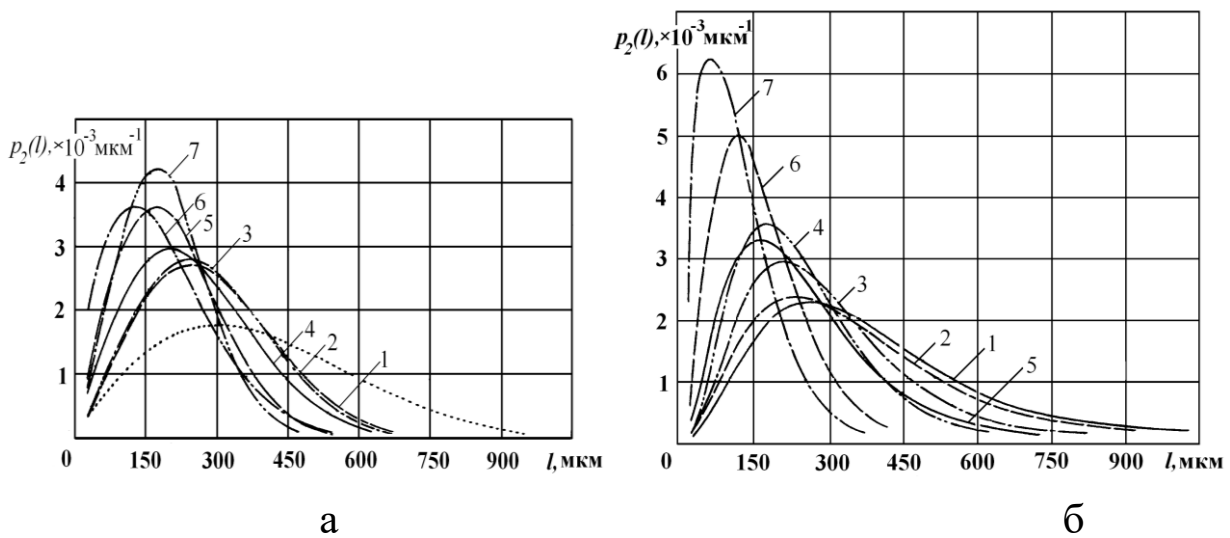


Рис. 3.3. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ УТМ-8 після змішування порошку ПТФЕ з 20% довгих (3-15 мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (а) і після 5хв. змішування твердої колоїдної системи в МРП-1 з попередньо подрібненими (б) в МРП-1 волокнами протягом (хв.):

1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

У присутності порошку твердого полімеру АПА подрібнення волокон в МРП-1 відбувається інтенсивніше, ніж в присутності м'якого полімеру ПТФЕ (рис. 3.4). Після 15 хв. подрібнення практично досягається стан об'ємного розподілу волокон, близького

до граничного. Таким чином, параметри розподілу залежать від часу подрібнення і змішування та послідовності введення волокон дисперсної фази та дисперсійного середовища (полімеру) в композиції колоїдної системи.

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:

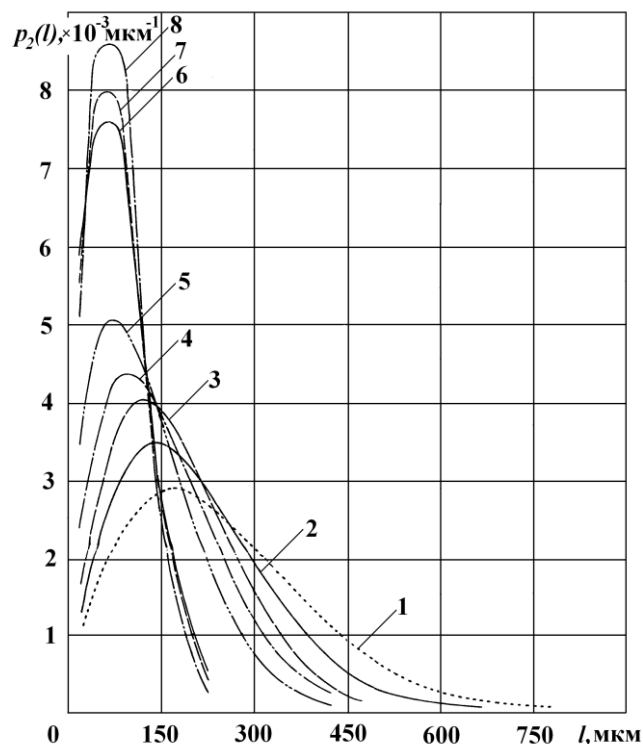


Рис. 3.4. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами ВВ після 80 с змішування волокон довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 і наступним змішуванням з 80% порошку АПА фенілон С-2 5 хв. змішування в МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20; 8 – 30; 9 – 0.

$$\alpha [\text{мкм}] = 534,9 - 41,59 t_1 + 1,873 t_1^2 - 0,029 t_1^3; \quad (3.18)$$

$$\delta = 1,529 + 1,468 \cdot 10^{-1} t_1 - 1,103 \cdot 10^{-2} t_1^2 + 2,143 \cdot 10^{-4} t_1^3. \quad (3.19)$$

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

$$\alpha [\text{мкм}] = 528,4 - 31,34 t_2 + 0,915 t_2^2 - 0,011 t_2^3; \quad (3.20)$$

$$\delta = 1,583 + 1,143 \cdot 10^{-1} t_2 - 7,981 \cdot 10^{-3} t_2^2 + 1,351 \cdot 10^{-4} t_2^3. \quad (3.21)$$

Відповідно, і властивості твердих колоїдних систем повинні таким же чином залежати від часу подрібнення і його параметрів. Тому результати, отримані в лабораторних умовах, будуть відрізнятися від результатів аналогічних досліджень, проведених у промислових умовах або на різних типах промислових агрегатів, наприклад, дисмембраторі та дезінтеграторі, у той же час, як параметри розподілу волокон є інваріантними до типу дробарки та змішувача.

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

Рівняння зв'язку питомої ударної в'язкості (A_K , кДж/м²), міцності під час розтягу (σ_{BK} , МПа) та відносного подовження під час розриву (ϵ_K , %) твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ і 20% (мас.) ВВ УТМ-8 з параметрами числового та об'ємного розподілу Вейбулла та гамма-розподілу волокон знайдені за методом множинної регресії Брандона [11, 261]. Рівняння множинної регресії отримували за методом Брандона [11, 261] у вигляді:

$$y = a \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2), \quad (3.22)$$

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

Так як порядок розташування чинників x_1 і x_2 у виразі (3.22) впливає на точність обробки результатів експерименту, то виходили з того, що, чим більший вплив чинника x_i на функцію y_j , тим менший був порядковий номер j . Силу впливу x_i на y_j визначали за абсолютною величиною коефіцієнта кореляції (табл. 3.1). Виявилось, що розмірні параметри розподілу Вейбулла α [мкм] і гамма-розподілу λ [мкм⁻¹] сильніше впливають на y_j (A_K [кДж/м²]; σ_{BK} [МПа]; ϵ_K [%]), ніж безрозмірні параметри розподілу Вейбулла δ і гамма-розподілу θ . Вигляд функції $f_j(x_i)$ і коефіцієнт a визначали за такою процедурою. За даними результатів експериментів будували емпіричний розподіл, усереднення якого здійснювали за теоретичним розподілом Вейбулла

і гамма-розподілом. Розходження між емпіричним та теоретичним розподілом перевіряли за критерієм Пірсона [213].

Таким чином, знаходили значення параметрів числового і об'ємного (масового) розподілу Вейбулла α , δ та гамма-розподілу λ , θ дискретних ВВ за довжинами. Вигляд функції $f_j(x_i)$ вибирали за допомогою побудови емпіричних ліній регресії у такій послідовності.

Таблиця 3.1

Коефіцієнти кореляцій величин показників властивостей твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ + 20% ВВ з параметрами об'ємного (масового) розподілу ВВ за довжинами *

Показник	Розподіл Вейбулла		гамма-розподіл	
	α , мкм	δ	λ , мкм ⁻¹	θ
$\sigma_{\text{ВК}}$, МПа	0,90/0,97	0,62/0,34	-0,98/-0,98	-0,79/0,49
$\varepsilon_{\text{к}}$, %	-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 – під час ведення на змішування довгих волокон; знаменник – під час введення на змішування попередньо подрібнених волокон.

За даними ($A_{\text{к}}$, $\sigma_{\text{ВК}}$ і $\varepsilon_{\text{к}}$ та α , δ і λ , θ) будували залежність y від x_i (α , λ). Емпірична лінія регресії показала, що у всіх випадках функцію $f_1(x_1)$ варто шукати у вигляді параболи другого порядку:

$$y(x_1) = f_1(x_1) = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2, \quad (3.23)$$

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

Далі за формулою:

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)} \quad (3.24)$$

розраховували вибірку величини y_1 і будували кореляційне поле і емпіричну лінію регресії $y_1 = f(x_2)$. Для неї добрим наближенням є лінійне рівняння регресії:

$$y(x_2) = f_2(x_2) = a_0 + a_1 x_2, \quad (3.25)$$

де коефіцієнти a_0, a_1 знаходили за методом найменших квадратів.

Така процедура була продовжена до отримання вибірки величини y_2 :

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f(x_1) \cdot f(x_2)}. \quad (3.26)$$

Отримана величина y_2 не залежала від факторів x_1, x_2 і визначала

коефіцієнт a вихідного рівняння: $y_2 = a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{ki}$, (3.27)

де N – обсяг вибірки.

У підсумку отримували залежність:

$$y = a(b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2) \cdot (a_0 + a_1 x_2). \quad (3.28)$$

Рівняння мали такий вигляд:

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

числовий розподіл Вейбулла

$$A_K = (229,35 - 1,708 \alpha + 3,503 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,343 - 0,258 \delta) \quad (3.29)$$

$$\sigma_{BK} = (-0,996 + 0,2073 \alpha - 3,806 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,731 + 0,196 \delta); \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(3,0886 - 1,7067 \cdot 10^{-2} \alpha + 2,2392 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (1,1643 - 0,1354 \delta)]\}; \quad (3.31)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_K = 1,0011(199,74 - 0,864 \alpha + 1,045 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (3,964 - 1,518 \delta); \quad (3.32)$$

$$\sigma_{BK} = 0,9999(-0,312 + 0,129 \alpha - 1,504 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (-0,365 + 0,7 \delta); \quad (3.33)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(3,309 - 1,273 \cdot 10^{-2} \alpha + 1,224 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (2,494 - 0,774 \delta)]\}; \quad (3.34)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_K = (79,573 - 1,061 \cdot 10^4 \lambda + 4,944 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (1,249 - 6,245 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.35)$$

$$\sigma_{BK} = (25,093 + 6,773 \cdot 10^2 \lambda - 4,74 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,835 + 4,226 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(-0,658 + 68,307 \lambda + 1,325 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (-0,466 + 0,372 \theta)]\}. \quad (3.37)$$

б) під час змішування 5 хв. зразків твердої колоїдної системи попередньо подрібнених ВВ (3-30хв.) з порошком ПТФЕ в МРП-1:

числовий розподіл Вейбулла

$$A_K = (224,36 - 1,769 \alpha + 3,882 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (0,820 + 0,134 \delta); \quad (3.38)$$

$$\sigma_{BK} = (10,919 + 9,525 \cdot 10^{-2} \alpha - 1,462 \cdot 10^{-4} \alpha^2) \times (0,946 + 3,912 \cdot 10^{-2} \delta); \quad (3.39)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(2,0583 - 0,3868 \cdot 10^{-2} \alpha - 0,9684 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,9948 + 0,3968 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (3.40)$$

об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла

$$A_K = (258,8 - 1,347 \alpha + 1,906 \cdot 10^{-3} \alpha^2) \times (1,498 - 0,254 \delta); \quad (3.41)$$

$$\sigma_{BK} = (7,833 + 8,231 \cdot 10^{-2} \alpha - 9,588 \cdot 10^{-5} \alpha^2) \times (0,729 + 0,142 \delta); \quad (3.42)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(2,4869 - 5,7509 \cdot 10^{-3} \alpha + 2,1824 \cdot 10^{-6} \alpha^2) \times (1,0455 - 2,3848 \cdot 10^{-2} \delta)]\}; \quad (3.43)$$

об'ємний (масовий) гамма-розподіл

$$A_K = (84,851 - 1,15 \cdot 10^4 \lambda + 5,26 \cdot 10^5 \lambda^2) \times (0,939 + 2,113 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.44)$$

$$\sigma_{BK} = (25,24 + 2,273 \cdot 10^2 \lambda - 2,33 \cdot 10^4 \lambda^2) \times (0,848 + 4,666 \cdot 10^{-2} \theta); \quad (3.45)$$

$$\varepsilon_K = \exp\{\exp[(-0,221 + 88,818 \lambda - 0,3211 \cdot 10^3 \lambda^2) \times (0,9887 + 3,5211 \cdot 10^{-3} \theta)]\}. \quad (3.46)$$

У рівняннях (3.29)-(3.46): A_K [кДж/м²]; σ_{BK} [МПа]; ε_K [%]; α [мкм]; λ [мкм⁻¹]; δ і θ [безрозмірні].

Аналіз рівнянь (3.29-3.46) показує, що дійсно з двох параметрів розподілу розмірні параметри тісніше пов'язані з вихідними величинами, ніж безрозмірні.

На рис. 3.5 зображено залежність питомої ударної в'язкості (A_K) зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази (ВВ) після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків твердої колоїдної системи з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м². 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. 3.5 а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу

Вейбулла (крисковані лінії) і зменшується від 140 до 20 кДж/м² із його зростанням від 60 до 120 мкм при $\delta = 0,6-2,2$.

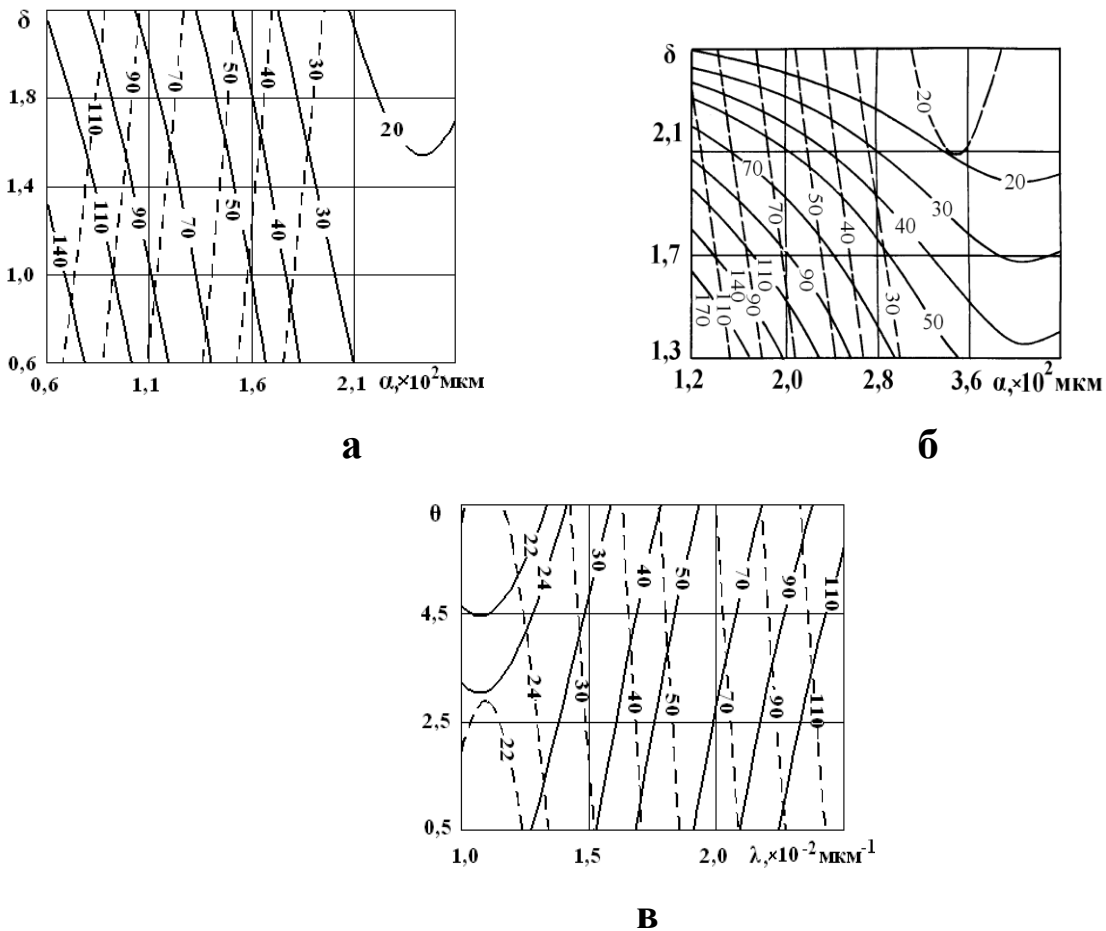


Рис. 3.5. Залежність питомої ударної в'язкості зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% вуглецевого волокна від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків твердої колоїдної системи, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини питомої ударної в'язкості у кДж/м².

Під час введення довгих волокон дисперсної фази 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_k : під час зменшення α від 220 до 60 мкм та δ –

від 2,2 до 0,6 A_k зростає від 20 до 140 кДж/м². Залежність питомої ударної в'язкості від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 3.5 б) має інший характер. Як видно з рис. 3.5 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких ВВ дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру α об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) і зменшується від 110 до 30 кДж/м² із його зростанням від 120 до 300 мкм при $\delta = 1,3-2,5$. В межах $\alpha = 300-440$ мкм і $\delta = 2,0-2,5$ ця залежність стає двопараметричною. Під час введення довгих ВВ дисперсної фази на змішування (за першою технологією) питома ударна в'язкість значно залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (суцільні лінії): із зростанням δ від 1,3 до 2,5 і α від 120 до 440 мкм A_k зменшується від 170 до 20 кДж/м².

Як видно з рис. 3.5 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування 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 $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ A_k теж зростає від 30 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 $\lambda = (1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹. Під час введення довгих волокон в ПТФЕ, в процесі змішування за першою технологією значення A_k більшою мірою також залежать від одного розмірного параметру λ розподілу (суцільні лінії): під час зростання λ від $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ A_k теж зростає від 30 до 110 кДж/м². Зміна безрозмірного параметру θ об'ємного (масового) гамма-розподілу теж впливає на показник A_k при $\lambda = (1,0-1,2) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹. Із зменшенням θ від 5,0 до 0,5 A_k зростає від 22 до 30 кДж/м².

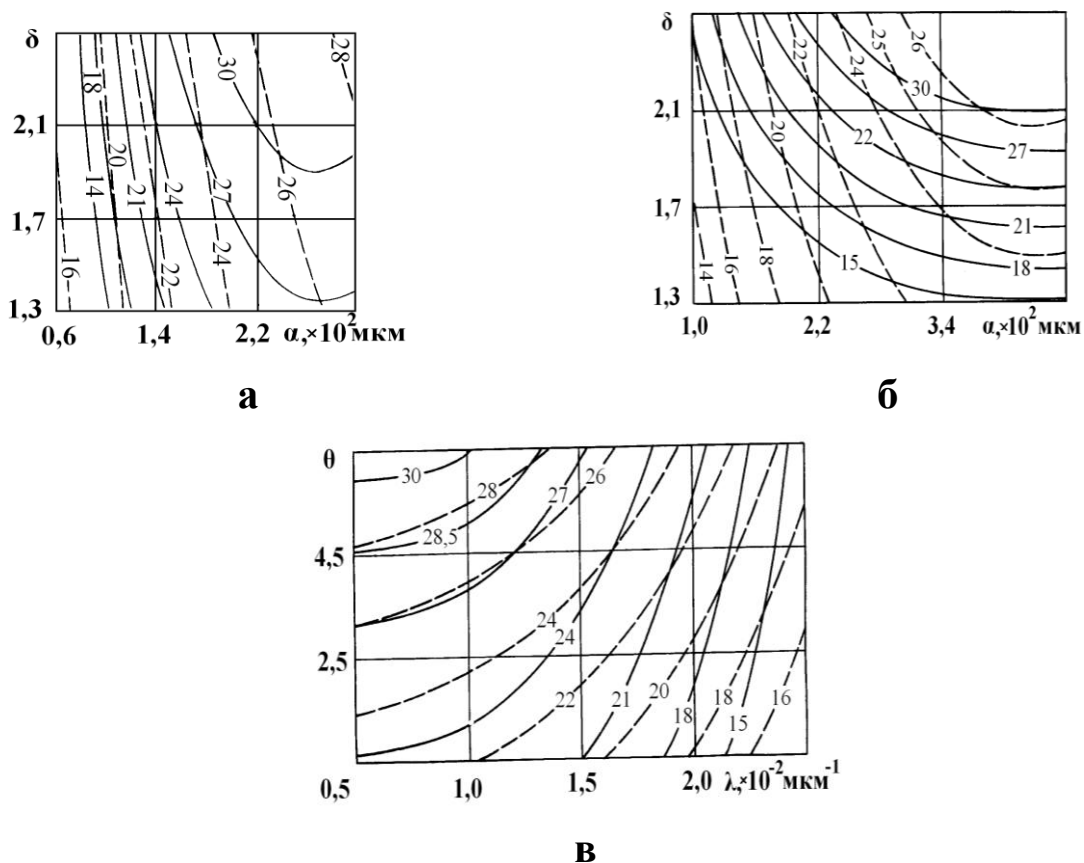


Рис.3.6. Залежність міцності під час розтягу зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% вуглецевих волокон від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 впродовж 3-30 хв. (суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків твердої колоїдної системи з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами впродовж 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності під час розтягу в МПа.

На рис. 3.6 зображено залежність міцності під час розтягу (σ_{BK}) зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази (ВВ) після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 протягом 3-30 хв. (перша технологія, суцільні лінії) і після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків твердої колоїдної системи з попередньо подрібненими в МРП-1 волокнами на протязі 3-30 хв.

(друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини міцності під час розтягу у МПа.

Як видно з рис.3.6 а, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування (за другою технологією) міцність під час розтягу залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (крисковані лінії) і зростає від 16 до 26 МПа із його зростанням від 60 до 280 мкм за $\delta = 1,3-2,5$. Під час введення довгих волокон дисперсної фази, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування з ПТФЕ за першою технологією міцність під час розтягу спочатку залежить від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла (суцільні лінії): σ_{BK} зростає від 14 до 24 МПа із зростанням α від 60 до 180 мкм за $\delta = 1,3-2,5$. Із зростанням значень σ_{BK} від 24 до 30 МПа залежність від двох параметрів розподілу також зростає.

Залежність міцності під час розтягу від параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла за довжинами ВВ (рис. 3.6 б) має інший характер. Під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази в процесі змішування (за другою технологією) σ_{BK} залежить від двох параметрів об'ємного (масового) розподілу Вейбулла (крисковані лінії) при $\alpha = 220-460$ мкм і $\delta = 1,5-2,5$: із зростанням α і δ міцність під час розтягу незначно зростає від 24 до 26 МПа. Під час зростання α від 100 до 300 мкм σ_{BK} теж зростає від 14 до 22 МПа за $\delta = 1,3-2,5$, тобто залежність є однопараметрична. Під час введення довгих волокон дисперсної фази на змішування (за першою технологією) міцність під час 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 σ_{BK} теж зростає від 15 до 30 МПа.

Як видно з рис. 3.6 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією)

міцність під час розтягу залежить від двох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу волокон за довжинами (крисковані лінії). σ_{BK} зменшується від 28 до 16 МПа із зростанням розмірного параметру λ від $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ та із зменшенням безрозмірного – θ від 6,5 до 0,5. Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (за першою технологією) значення міцності під час розтягу залежать також від обох параметрів об'ємного (масового) гамма-розподілу (суцільні лінії). Зі зменшенням значень σ_{BK} від 21 до 15 МПа залежність від одного розмірного параметру λ зростає.

На рис.3.7 зображено залежність відносного подовження під час розриву (ϵ_K) зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а), об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування 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 зразків твердої колоїдної системи, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (друга технологія, крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження під час розриву у %.

Аналіз результатів рис. 3.7 показує, що під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (за другою технологією) відносне подовження під час розриву (рис. 3.7 а) залежить лише від одного розмірного параметру α числового розподілу Вейбулла за довжинами (крисковані лінії), і різко зменшується від 302 до 6% із його зростанням від 60 до 260 мкм за $\delta = 0,8-2,8$.

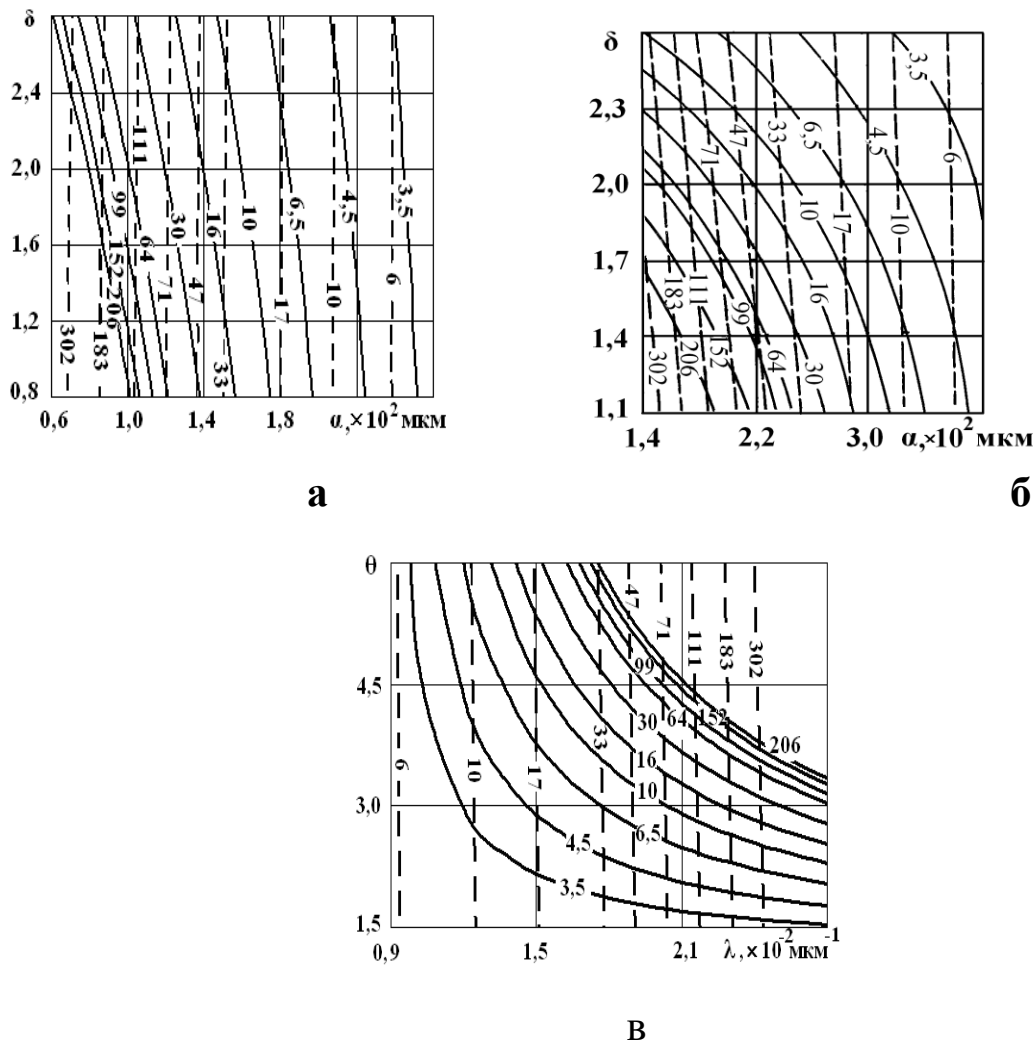


Рис.3.7. Залежність відносного подовження під час розриву зразків твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища ПТФЕ і 20% ВВ від параметрів числового (а) та об'ємного (масового) (б) розподілу Вейбулла і об'ємного (масового) гамма-розподілу (в) за довжинами частинок дисперсної фази після змішування порошку ПТФЕ з волокнами довжиною 0,6-6 мм в дробарці МРП-1 на протязі 3-30 хв. (суцільні лінії) та після 5 хв. змішування в МРП-1 зразків твердої колоїдної системи, яка містила попередньо подрібнені в МРП-1 волокна на протязі 3-30 хв. (крисковані лінії). На кривих рівних значень приведені величини відносного подовження під час розриву у %.

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 його зростанням від 100 до 240 мкм за

$\delta = 0,8-2,8$. Можна зробити висновок, що наповнений 20% ВВ ПТФЕ за показником ε_k наближається до ненаповненого ПТФЕ.

Як видно з рис. 3.7 б, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, в процесі змішування (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 його зростанням від 140 до 360 мкм за $\delta = 1,1-2,6$. 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 %.

Як видно з рис 3.7 в, під час введення в дисперсійне середовище ПТФЕ коротких волокон дисперсної фази, які мають гамма-розподіл за довжинами, в процесі змішування (за другою технологією) відносне подовження під час розриву залежить лише від одного розмірного параметру об'ємного (масового) гамма-розподілу (крисковані лінії), і різко зростає від 6 до 302% із його зростанням від $0,9 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм⁻¹ за $\theta = 1,5-5,0$. Під час введення довгих волокон дисперсної фази в дисперсійне середовище ПТФЕ, в процесі змішування (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%.

У табл. 3.2 приведені результати статистичної оцінки властивостей (міцності під час розтягу σ_B , та густини ρ) складних колоїдних систем на основі дисперсійного середовища ПТФЕ та однокомпонентної дисперсної фази на основі карбонізованого за 1123 К ВВ УТМ-8 (КВ) з вмістом 15% (флубон-15) та 20% (флубон-20) і омідненого КВ (флубон-20М) та багатокомпонентної дисперсної фази на основі КВ УТМ-8 та з добавкою графіту С-1 (флубон ГС-1), коксу (флубон-К15ВВ5), графіту С-1 + MoS₂ (флубон ДМГ-С-1),

MoS₂ + графітоване волокно (ГВ) ТГН-2м (флубон ДМА), MoS₂ + ГВ ТГН-2м + КВ УТМ-8 (флубон ДМ).

Таблиця 3.2

Статистична оцінка фізико-механічних показників властивостей складної колоїдної системи на основі ПТФЕ, вуглецевих волокон та порошків неорганічних речовин за 15 партій та 20 зразків у кожній партії

Показник	Числова характеристика	Тверда колоїдна система «флубон»							
		вміст дисперсної фази, %							
	однокомпонентна			багатокомпонентна					
	дисперсна фаза	15	20	20-М	K15BB5	ГС-1	ДМГ-С1	ДМА	ДМ
	КВ	КВ	Су-КВ	кокс+КВ	графіт+КВ	графіт+MoS ₂ +КВ	MoS ₂ +ГВ	MoS ₂ +КВ+ГВ	
$\sigma_{В}$, МПа	\bar{x} , од.	26,28	25,71	21,35	21,99	20,28	19,12	18,48	17,95
	S^2 , од. ²	3,34	1,67	2,34	1,19	1,62	0,81	1,88	0,55
	S, од.	1,83	1,29	1,52	1,09	1,27	0,90	1,88	0,74
	γ , %	6,95	5,03	7,12	4,97	6,26	4,71	10,10	4,12
	x_{\min} , од.	23,07	23,45	18,69	20,08	18,05	17,54	15,19	16,65
ρ , кг/м ³	\bar{x} , од.	2033	1970	1969	2057	2018	2074	2129	2189
	S^2 , од. ²	2246	1517	2370	1189	3478	1747	1886	3603
	S, од.	47,39	38,94	48,68	34,47	58,97	41,79	43,43	60,02
	γ , %	2,33	1,97	2,47	1,67	2,92	2,01	2,04	2,74
	x_{\min} , од.	1969	1917	1903	2010	1938	2017	2070	2108

Зразки складних колоїдних систем, що отримані за хіміко-механоактиваційною (ХМА) технологією (друга технологічна схема) за однакових часу подрібнення ВВ та часу змішування твердої колоїдної системи в МРП-1. Як видно з табл. 3.2, зміна складу колоїдної системи мало вплинула на її фізико-механічні властивості: $\bar{\sigma}_{ВК} = 21,35-26,28$ МПа ($\gamma = 5,03-7,12$ %) і $\bar{\rho} = 1970-2033$ кг/м³ ($\gamma = 1,97-2,47$ %) [для однокомпонентної дисперсної фази] та $\bar{\sigma}_{ВК} = 17,95-$

21,99 МПа ($\gamma = 4,12-10,10 \%$) і $\bar{\rho} = 2018-2189 \text{ кг/м}^3$ ($\gamma = 1,67-2,92 \%$) [для дво- і трикомпонентної дисперсної фази].

3.2. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду

3.2.1. Розподіл за розмірами частинок графітів

Для дисперсних графітів (табл. 1.4), які мають різний розподіл розмірів частинок в кількох напрямках і зольність, яка змінюється в широкому інтервалі, необхідно визначити їх параметри розподілу за розмірами та залежність фізико-механічних, включаючи й трибологічних, властивостей твердих колоїдних систем від розмірів частинок графітів та їх зольності.

Об'єктом дослідження вибрані тверді колоїдні системи на основі дисперсійного середовища – ароматичного поліаміду (АПА) фенілон С-2 (продукт поліконденсації метафенілендіаміна і дихлорангідридів ізофталевої (60%) і терефталевої (40%) кислот [224]) та дисперсної фази з природних графітів різних марок (табл. А.4), які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю помолу (дисперсністю) та штучно отриманих графітів АРВ (графіту, покритого піровуглецем пірографіту) та термообробленим за температури 1773 К вуглецем (АО-1500). Зразки для дослідження діаметром 10 мм і висотою 15 мм були виготовлені за технологією [7, 224] пресуванням порошку твердої колоїдної системи з полімеру і графіту.

Обробка результатів експериментальних даних по розподілу частинок колоїдної системи показала, що вони підпорядковані теоретичному гамма-розподілу. Результати досліджень параметрів гамма-розподілу за периметром, шириною і діаметром частинок графітів і полімеру АПА фенілон С-2 приведені в табл. 3.3. На рис. 3.8 приведено щільність ймовірності числового гамма-розподілу від периметру частинок графіту. Як видно з рис. 3.8 а, основна частина периметру частинок графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 70-110 мкм, а графіту ЕУЗ-Е (крива 2) – в ділянці 20-80 мкм. За даними дискретного розподілу (табл. 1.4) електровугільні графіти

марок ЕУЗ-Е та ЕУЗ-М мають основну частину розподілу в ділянках 30-400 мкм і 10-80 мкм відповідно. Як видно з рис. 3.8 б, основна частина периметру частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку великих величин 200-500 мкм (крива 1). За даними дискретного розподілу (табл. 1.4), основна частина розподілу розміщена в ділянці 30-400 мкм. Основна частина розподілу графіту ГЕ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці малих величин 60-180 мкм, яка є вужча, ніж за дискретного розподілу (10-200 мкм). На рис. 3.8 в зображено щільність ймовірності числового гамма-розподілу периметру частинок АПА. Як видно з рис. 3.9 в, розподіл залежить від технологічної партії синтезу фенілону С-2: для партії 313 основна частина розподілу зосереджена на ділянці 80-220 мкм (крива 1), для партії 299 (крива 2) – на ділянці значень 50-140 мкм. При порівнянні рис. 3.8 в з рис. 3.8 а і 3.8 б видно, що частинки графітів за периметром мають близькі значення з частинками АПА. Виняток становлять тільки частинки графіту марки ГЛ-1 (КЛЗ), які є більші від частинок АПА.

На рис. 3.9 показано залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ефективного діаметру частинок. Як видно з рис. 3.9 а, основна частина діаметру графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 20-40 мкм, а графіту ЕУЗ-Е (крива 2) – в ділянці 5-30 мкм. За даними дискретного аналізу (табл. 1.4) графіти марок ЕУЗ-М та ЕУЗ-Е мають основну частину діаметру в ділянках 10-80 мкм і 30-400 мкм відповідно. При порівнянні розрахункових результатів з даними дискретного аналізу (табл. 1.4) можна побачити, що ділянка розрахункових значень значно вужча. Як видно, з рис. 3.9 б основна частина діаметру частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку 50-140 мкм (крива 1). За даними дискретного аналізу (табл. 1.4) основна частина діаметру частинок розміщена в ділянці 30-400 мкм, яка є значно ширша, ніж за розрахунковими даними.

Таблиця 3.3

Параметри гамма-розподілу графітів і ароматичного поліаміду
фенілон С-2

Матеріал	Параметри гамма-розподілу							
	а) периметр, L							
	λ , мкм ⁻¹	θ	As	Ex	$M_2(x)$, мкм	$D_2(x)$, мкм ²	$E_2(x)$, мкм	$\sigma_2(x)$, мкм
графіт ЭУЗ-М	0,0560	5,313	0,868	1,129	112,732	2013,07	94,875	41,16
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0051	2,500	1,265	2,400	686,28	134563,63	490,196	310,03
графіт ГЭ-4	0,0071	1,819	1,483	3,299	397,04	55921,44	256,197	189,96
графіт ЭУЗ-Э	0,0157	1,680	1,543	3,571	170,701	10872,65	107,006	82,56
фенілон С-2 (партія 313)	0,0910	2,200	1,348	2,727	351,648	38642,68	241,758	162,99
фенілон С-2 (партія 299)	0,0110	1,700	1,534	3,529	245,455	22314,05	154,545	118,53
б) ефективний діаметр, D								
графіт ЭУЗ-М	0,1560	4,650	0,927	1,290	36,218	232,17	29,808	13,82
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0130	2,050	1,397	2,927	234,615	18047,3 4	157,692	110,14
графіт ГЭ-4	0,0186	1,530	1,617	3,922	136,022	7312,98	82,258	66,50
графіт ЭУЗ-Э	0,0490	1,531	1,616	3,919	51,633	1054,14	31,245	25,25
фенілон С-2 (партія 313)	0,0315	2,460	1,275	2,439	109,841	3487,02	78,095	49,79
фенілон С-2 (партія 299)	0,0380	1,850	1,470	3,243	75,000	1973,68	48,684	35,79
в) ширина, d								
графіт ЭУЗ-М	0,3380	4,750	0,918	1,263	17,012	50,33	14,053	6,45
графіт КЛЗ (ГЛ-1)	0,0284	2,180	1,355	2,752	111,972	3942,67	76,761	51,99
графіт ГЭ-4	0,0880	2,610	1,238	2,299	41,022	466,17	29,659	18,36
графіт ЭУЗ-Э	0,0810	1,311	1,747	4,577	28,531	352,23	16,185	14,14
фенілон С-2 (партія 313)	0,0942	2,830	1,189	2,120	40,658	431,62	30,042	17,86
фенілон С-2 (партія 299)	0,0810	1,800	1,490	3,330	34,568	426,76	22,222	16,56

Основна частина діаметру частинок графіту ГЭ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці 20-60 мкм, яка є вужча, ніж за даними дискретного аналізу (10-200 мкм). На рис. 3.9 в зображено залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ефективного діаметру частинок АПА фенілон С-2. Як видно з рис. 3.9 в, основна частина діаметру частинок фенілону С-2 (партії 313) знаходиться в межах 30-80 мкм (крива 1), для фенілону С-2 (партії 299) – 20-60 мкм.

Порівнюючи рис. 3.9 в з рис. 3.9 а і 3.9 б можна зробити висновок, що частинки графітів і АПА за ефективним діаметром приблизно мають однакові середні значення.

На рис. 3.10 показано щільність ймовірності числового гамма-розподілу ширини частинок. Як видно з рис. 3.10 а, основна частина ширини частинок графіту ЕУЗ-М (крива 1) зосереджена в ділянці 10-15 мкм, тоді як за даними дискретного аналізу ця ділянка значно ширша (10-80 мкм). Для графіту ЕУЗ-Е (крива 2) основна частина ширини частинок зміщена в ділянку малих значень 2-12 мкм, відносно даних дискретного емпіричного розподілу (30-400 мкм).

Як видно з рис. 3.10 б основна частина ширини частинок основної фракції графіту ГЛ-1 (КЛЗ) зміщена в ділянку 30-70 мкм (крива 1). За дискретним емпіричним розподілом основна частина ширини частинок розміщена в ширшій ділянці (30-400 мкм). Основна частина ширини частинок графіту ГЕ-4 (крива 2) зосереджена в ділянці малих величин 10-30 мкм, яка є значно вужча, ніж за даними дискретного емпіричного розподілу (10-200 мкм). На рис. 3.10 в зображено залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу від ширини частинок АПА фенілон С-2. Аналіз цих результатів приводить до висновків, що основна частина ширини частинок розміщена в межах 15-30 мкм для партії фенілону С-2 313 (крива 1) і 10-20 мкм для партії 299 (крива 2), тобто ароматичний поліамід будь-якої партії має малі розміри за шириною. При порівнянні з рис. 3.10 а і 3.10 б видно, що всі графіти теж мають основну частину ширини частинок на ділянці малих значень. Виняток становить лише графіт ГЛ-1 (КЛЗ), який має основну частину ширини частинок у ділянці середніх значень 30-70 мкм.

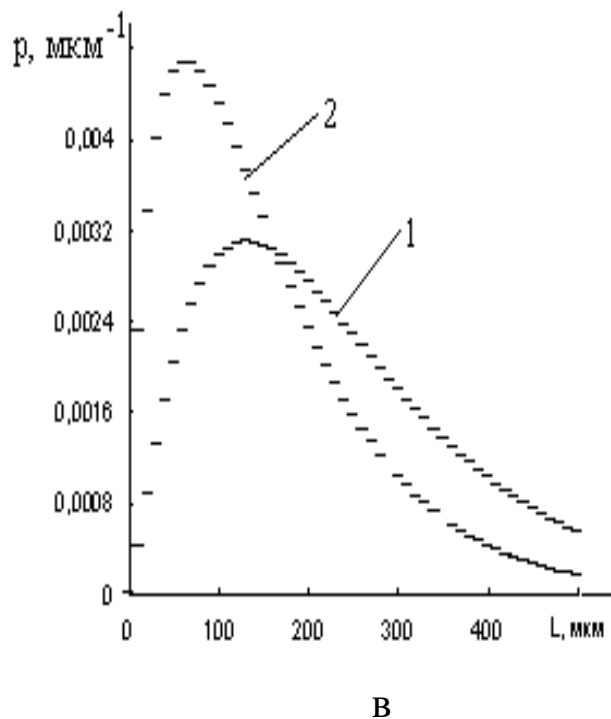
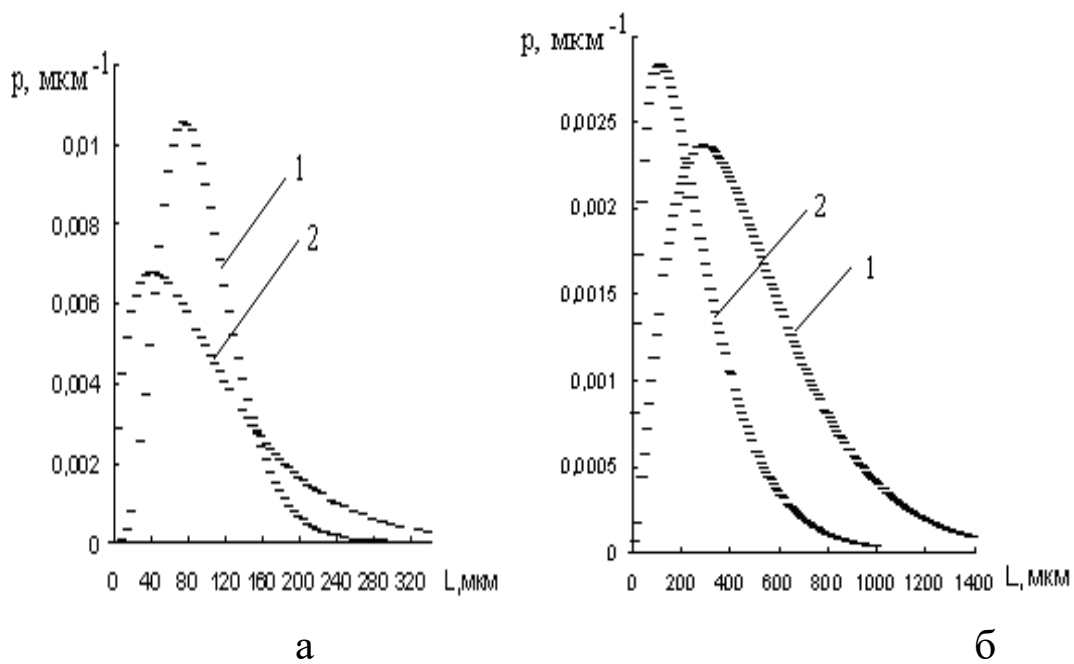


Рис. 3.8. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу периметру частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партия 313) (1); фенілон С-2 (партия 299) (2).

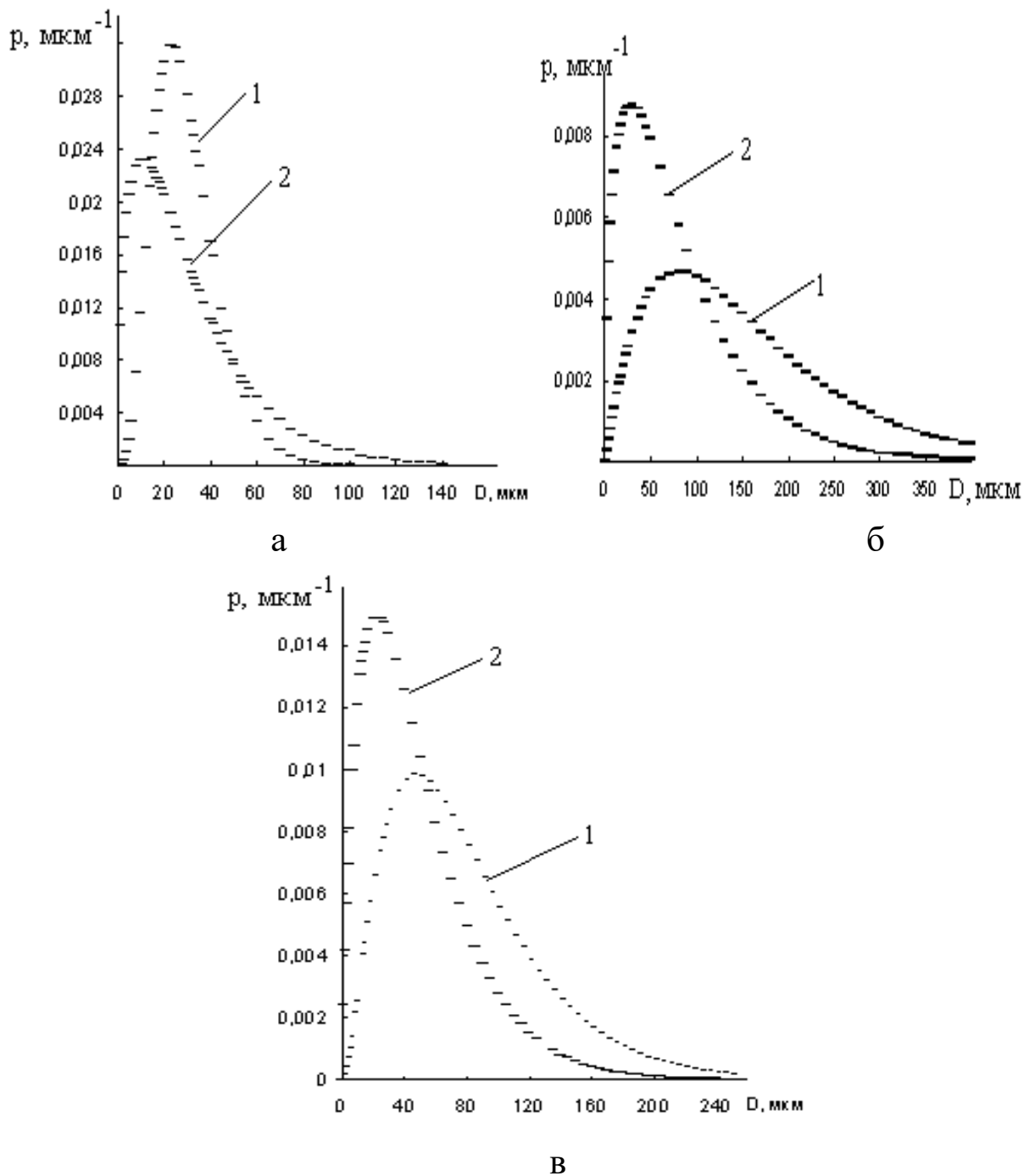


Рис. 3.9. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу ефективного діаметру частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партия 313) (1); фенілон С-2 (партия 299) (2).

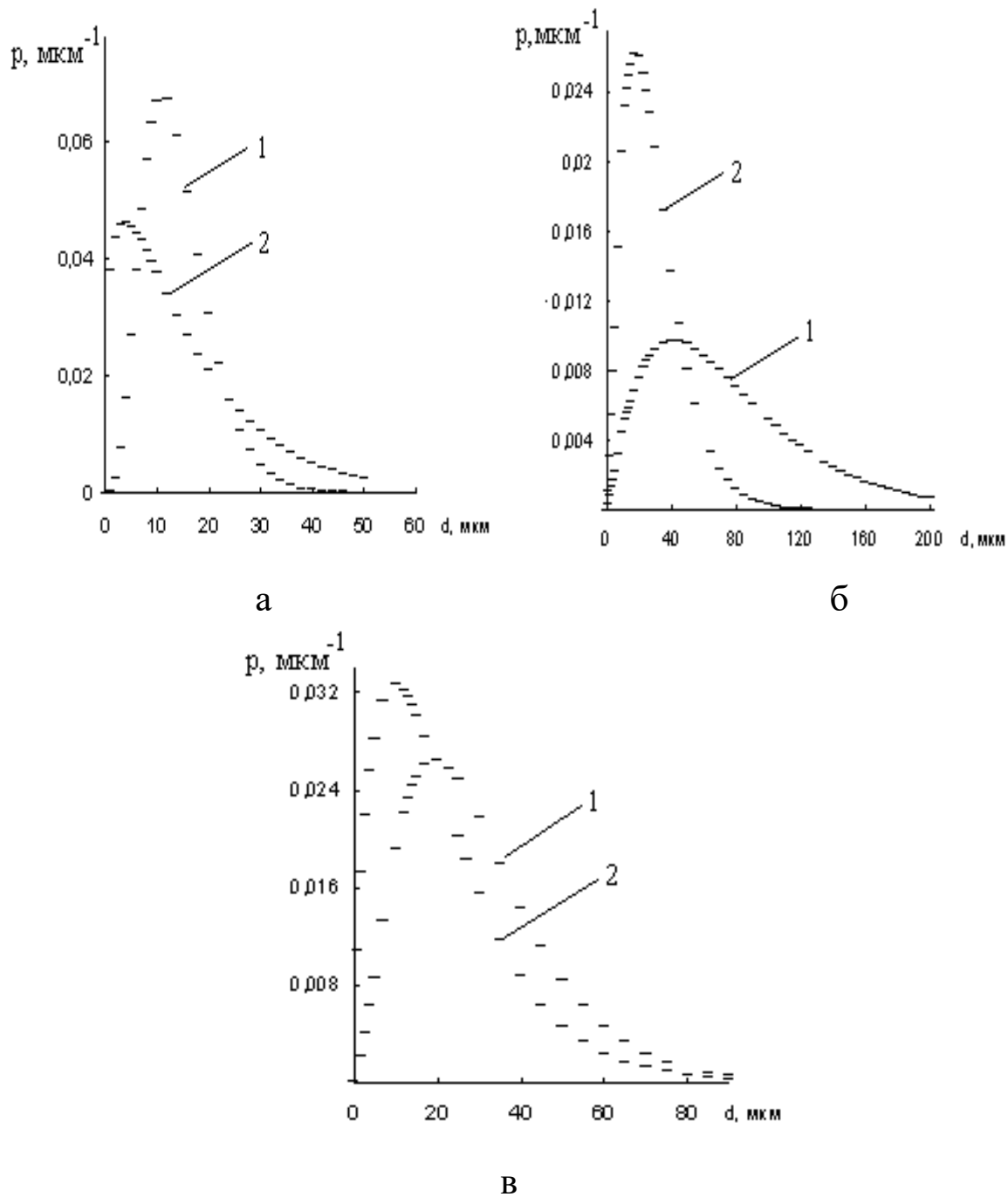


Рис. 3.10. Залежність щільності ймовірності числового гамма-розподілу ширини частинок графіту і АПА: а – ЕУЗ-М (1); ЕУЗ-Е (2); б – ГЛ-1 (КЛЗ) (1); ГЕ-4 (2); в – фенілон С-2 (партия 313) (1); фенілон С-2 (партия 299) (2).

3.2.2. Залежність фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів

Фізико-механічні властивості твердої колоїдної системи на основі ароматичних поліамідів сильно залежать від дисперсності, зольності і концентрації графітованих частинок дисперсної фази. Графіти із

вмістом золи 5-15% відносяться до високозольних, а з вмістом 0,05-2,5% – до малозольних.

Зростання вмісту графіту від 5 до 10 % (за об'ємом) в АПА приводить до нелінійного зменшення міцності під час розтягу, а в межах 10-25 % (за об'ємом) міцність під час розтягу зменшується за лінійним законом. Із зростанням вмісту золи у високозольних графітах за однакової дисперсності міцність під час розтягу зразків колоїдної системи зростає, але роль першого чинника дещо більша, ніж дисперсності. Для малозольних графітів із зростанням вмісту золи від 0,1 до 1,5 % та із зменшенням розмірів частинок міцність під час розтягу зменшується. Міцність твердих колоїдних систем наповнених малозольними графітами в меншій мірі залежить від зміни їх зольності, а в більшій – від дисперсності частинок.

Така ж закономірність, але в більш строгому вигляді, спостерігається для питомої ударної в'язкості: із зростанням вмісту золи у високозольних графітах питома ударна в'язкість твердих колоїдних систем зростає. Зменшення розмірів частинок для малозольних графітів приводить до зменшення питомої ударної в'язкості твердих колоїдних систем. Перехід від полімеру-матриці з ударною в'язкістю 45 кДж/м^2 до полімеру з ударною в'язкістю 90 кДж/м^2 не змінює загальну закономірність зміни питомої ударної в'язкості твердих колоїдних систем на їх основі від концентрації графіту, при цьому зміщується тільки межа початку появи лінійного показника з 2,5-5 до 10 %. У високозольних графітів для міцності під час стиску зразків колоїдної системи спостерігається та ж закономірність, що і для параметру міцності під час розтягу. Для низькозольних графітів певної закономірності за дисперсністю чи зольністю не знайдено, що пов'язано із впливом інших поверхневих властивостей графітів. Лінійна залежність міцності під час стиску від концентрації графіту появляється з 5%-вого наповнення за об'ємом. Це можна пояснити тим, що з 5-10%-вого наповнення за об'ємом формується структура твердої колоїдної системи, яка утворюється із появою лінійної залежності властивостей від вмісту дисперсної фази.

Відносне подовження під час розриву твердих колоїдних систем змінюється із зростанням концентрації графітів аналогічно зміні показника міцності під час розтягу. Для таких показників, як міцності під час розтягу та стиску, відносне подовження під час розриву і питома ударна в'язкість, спостерігається загальна закономірність: під час переходу від малозольних до високозольних графітів показники твердої колоїдної системи зростають.

Для модуля пружності під час стиску спостерігається зворотна закономірність: під час переходу від високозольних до малозольних графітів показник зростає. Для малозольних графітів із зростанням розмірів частинок модуль пружності твердих колоїдних систем знижується. Одночасно із зростанням дисперсності графітів зростає в цьому ряду і вміст золи. Тверді колоїдні системи, що містять графіти з однаково зольністю, але різною дисперсністю, мають модулі пружності, які різко відрізняються. Така ж закономірність спостерігається і для питомої ударної в'язкості та міцності під час розриву зразків твердих колоїдних систем під час порівняння графітів з близькою зольністю. Таким чином, для малозольних графітів дисперсність є основним чинником, що визначає властивості твердої колоїдної системи. Для колоїдних систем з високозольними графітами на модуль пружності впливають обидва чинники (дисперсність і зольність), тому яскраво вираженої закономірності не спостерігається. Але під час порівняння графітів з близькою зольністю, із зростанням розміру частинок модулі пружностей зразків зростають. Для твердості зразків колоїдних систем спостерігається загальна закономірність: із зменшенням діаметру частинок графіту твердість колоїдної системи зростає. Змішування твердих колоїдних систем з малозольними графітами у змішувачі з сильним диспергуючим ефектом (МРП-1, дисмембратор, дезінтегратор) приводить до різкого зменшення міцності під час розтягу і стиску та відносного подовження під час розриву із зростанням концентрації графіту до 10 % (за об'ємом). У цьому випадку зберігається загальна закономірність, яка властива малозольним графітам: із зростанням

розміру частинок графіту міцність під час розтягу і стиску, а також відносне подовження під час розриву зразків, зростають.

3.2.3. Залежність трибологічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів

1. Трибологічні властивості полімерних композитів визначали за двома схемами фрикційного контакту:

- **схема 1** (режим сталих питомих навантажень): три зразки діаметром $10 \pm 0,5$ мм і висотою $15 \pm 0,5$ мм контактували з поверхнею сталі 45 термообробленою (НВ $4,5 \pm 0,18$ ГПа, $R_{a0} = 0,22 \pm 0,02$ мкм) при нормальному навантаженні на зразок $N_i = 235,5$ Н, питомому навантаженні $p = 3$ МПа, швидкості ковзання $v = 0,5$ м/с за температури $T = 237 \pm 2$ К, шлях тертя 60 км.
- **схема 2** (режим змінних граничних навантажень): три зразки діаметром $10 \pm 0,5$ мм і висотою $15 \pm 0,5$ мм з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом 6,35 мм контактували сферами з поверхнею сталі 45 термообробленою (НВ = $4,5 \pm 0,2$ ГПа, $R_a = 0,20 \pm 0,3$ мкм) при нормальному навантаженні на зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $v = 0,3$ м/с, температурі $T = 323 \pm 1$ К. Шлях тертя першого етапу $S_1 = 0 \dots 4$ км (питоме навантаження змінювалося від $p_0 \approx$ НВ полімерного зразка до $p_1 \approx 30\text{-}40$ МПа) і другого етапу $S_2 = 4\text{-}16$ км (питоме навантаження змінювалося від $p_1 \approx 30\text{-}40$ МПа до $p_2 \approx 20\text{-}25$ МПа). Шорсткість поверхні визначали за R_a за допомогою профілометра–профілографа ВЭН «Калибр» моделі 201.

2. Вплив зольності і дисперсності дисперсної фази на зносостійкість полімерних композитів. Дослідження впливу зольності і дисперсності графітової дисперсної фази на фрикційну міцність АПА показали (рис. 3.11), що обидва чинники впливають приблизно однаково. Встановлені закономірності для міцності під час розтягу і стиску, питомої ударної в'язкості, відносного подовження під час розриву спостерігаються і для трибологічних властивостей, що

виявлені в режимі граничних навантажень: із зменшенням зольності і дисперсності для малозольних графітів та із зростанням зольності і дисперсності високозольних графітів відносна зносостійкість ($\frac{1}{I_K} / \frac{1}{I_{II}} = \frac{I_{II}}{I_K}$, де I_K , I_{II} – інтенсивність полімерних композитів та полімеру-матриці відповідно) зразків колоїдної системи на їх основі зростає. Мінімум фрикційної міцності спостерігається за 1,5-5% вмісту золи. За вибраним методом дослідження зносостійкість зразків твердих колоїдних систем має міцний зв'язок з комплексом об'ємних механічних властивостей. Величини обох показників визначаються адгезійними взаємодіями на межі розділу частинок полімеру-матриці (дисперсійного середовища) і дисперсної фази, тобто поверхневими властивостями і дисперсністю дисперсної фази.

Таким чином, для створення оптимальної твердої колоїдної системи на основі АПА можливе введення двох типів графітових дисперсних фаз: високозольних низькодисперсних і малозольних високодисперсних (1:1). Кількість кожного типу графіту може бути не більше 1.

Перевірка цієї гіпотези (рис. 3.12) показала, що для сумішей графітів спостерігається синергетичний ефект зростання зносостійкості полімерних композитів: зносостійкість під час введення сумішей графітів відрізняється від обчисленої за правилом адитивності у 2-5 (перша ділянка зношування) і у 2-14 (друга ділянка зношування) разів.

Дослідження залежності полімерних композитів на основі АПА від об'ємного вмісту малозольних графітів показали, що для другої ділянки зношування (рис. 3.13 б) існує сильна залежність величини оптимального вмісту від природи, дисперсності графіту і технології змішування твердої колоїдної системи: для графіту ГСМ-1 оптимальний вміст дорівнює 9 % (за об'ємом), для ЭУЗ-М – 13 об.%, для С-1 – 17 об.%.

Для першої ділянки зношування (рис. 3.13 а) тип графіту і дисперсність у меншій мірі впливають на оптимальний вміст: для

графіту ГСМ-1 оптимальний вміст дорівнює 12,5 об.%, для ЭУЗ-М – 14,5 об.%, для С-1 – 16,5 об.%.
 Таким чином, зростання вмісту золи за одночасного зростання вихідної дисперсності зміщує оптимальний вміст в ділянку малих значень вмісту дисперсної фази. Тоді як для одного і того ж графіту зростання дисперсності у процесі змішування з порошком полімеру зміщує і одночасно звужує ділянку оптимального вмісту в бік більшого вмісту дисперсної фази.

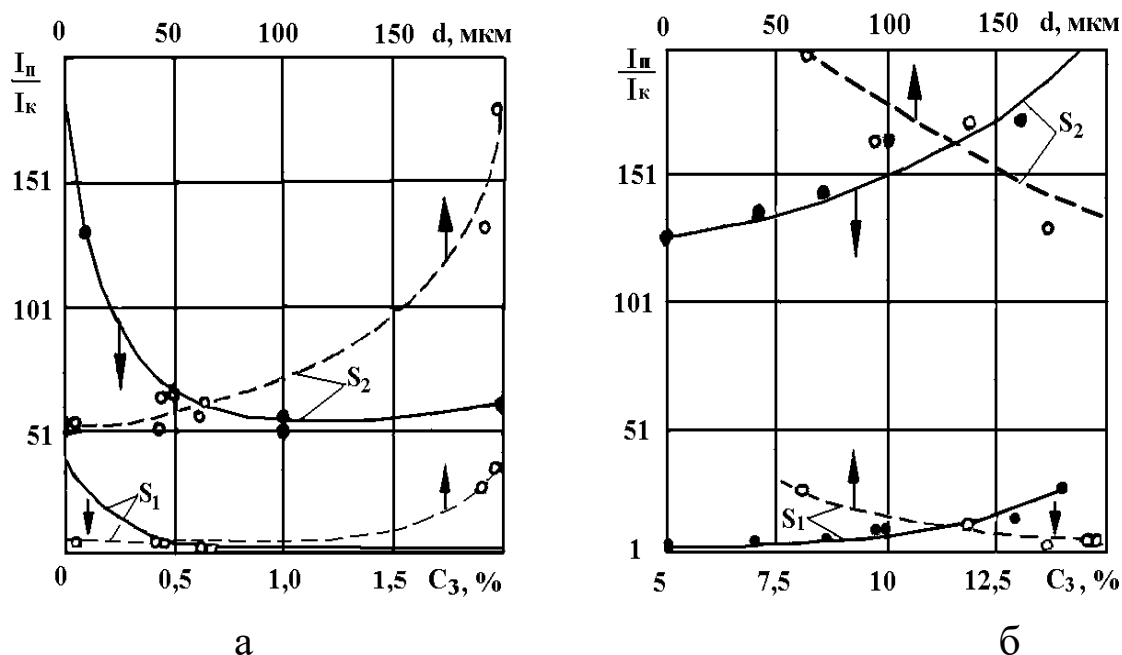


Рис. 3.11. Залежність відносної зносостійкості твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 і 14 % графітової дисперсної фази від вмісту золи і дисперсності малозольних (а) і високозольних (б) графітів під час трибологічних випробувань зразків системи по сталі 45 ($\{A\}$: $S_1 = 0...4\mu\text{m}$; $S_2 = 4...16\mu\text{m}$).

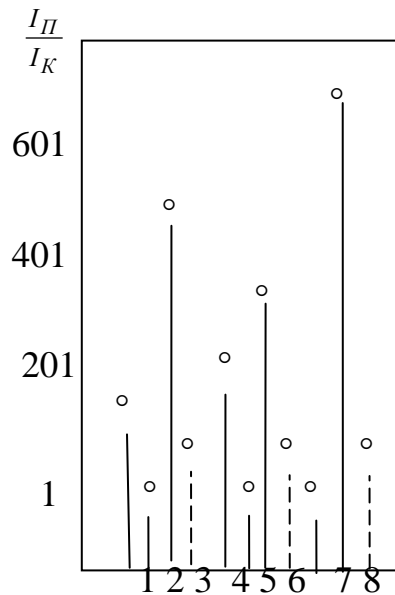


Рис. 3.12. Синергетичний ефект зростання зносостійкості АПА за 12 % наповнення сумішшю графітів: 1 – ГТ-2 ($C_3 = 8,5\%$; $d = 200$ мкм (70%); $\Delta d = 100...600$ мкм); 2 – С-1 ($C_3 = 1,5\%$; $d = 4$ мкм; $\Delta d = 1...70$ мкм); 3 – суміш ГТ-2 і С-1 у співвідношенні 7:5; 4 – ГЭ-4 ($C_3 = 14\%$; $d = 63$ мкм (45%); $\Delta d = 10...200$ мкм); 5 – ЭУЗ-М ($C_3 = 0,5\%$; $d = 45$ мкм (80%); $\Delta d = 10...80$ мкм); 6 – суміш ГЭ-4 і ЭУЗ-М у співвідношенні 7:5; 7 – ГК-1 ($C_3 = 1\%$; $d = 16$ мкм (80%); $\Delta d = 3...40$ мкм); 8 – суміш ГЭ-4, ГТ-2, ГК-1 у співвідношенні 6:3, 5:2,5 (крискована лінія – значення зносостійкості, обчислені за правилом адитивності; умови випробувань див. рис. 3.11, $S_2 = 4...16$ км).

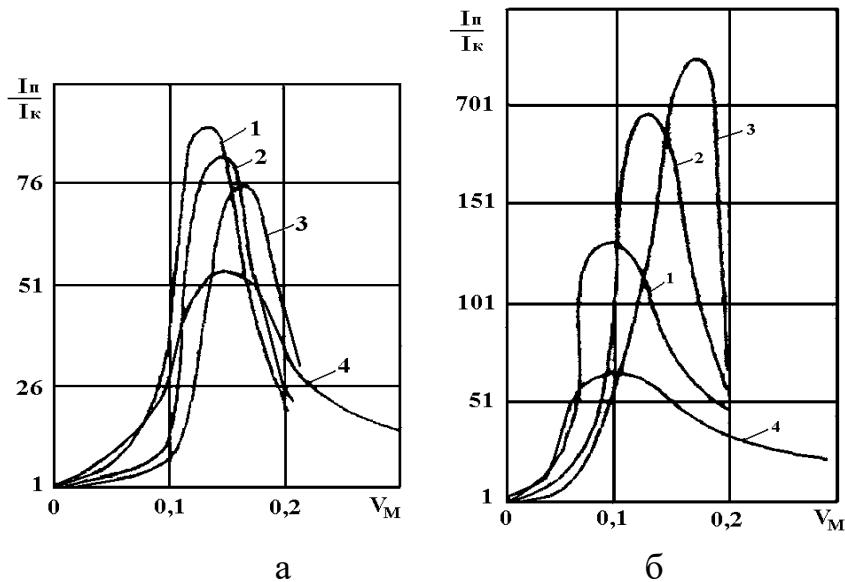


Рис. 3.13. Залежність відносної зносостійкості зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 від об'ємної частки малозольних графітів: 1 – ГСМ-1; 2 – ЭУЗ-М; 3 – С-1; 4 – ЭУЗ-М після додаткової обробки композиції в дробарці із сильним диспергуючим ефектом; а – $S_1 = 0...4$ км; б – $S_2 = 4...16$ км.

3.2.4. Кореляційний та регресійний аналізи

На основі отриманих результатів з метою прогнозування ділянки застосування і експлуатаційних властивостей шукали лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю ($y = I_{\Pi}/I_K$) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя та параметрами θ і λ гамма-розподілу периметру (як найбільш інформативного параметру) частинок графітів у полімерних композитах.

У табл. 3.4 зведені результати розрахунків: вибірових коефіцієнтів кореляцій r_{r_i} , критичного значення коефіцієнта кореляції $r_{кр.} \{ \alpha = 0,05; f = N-2 = 2 \} = 0,950$, ступенів лінійності $\xi_2(r)$ та нелінійності $\xi_1(r)$; z_{r_i} – перетворення Фішера, добутку ($z_{табл.} \cdot \sigma_z$) = $[z_{табл.} \{ p = 1 - \frac{\alpha}{2} = 0,975 \} = 1,96] \cdot 1,0 = 1,96$, ступенів лінійності $\xi_2(z)$ та нелінійності $\xi_1(z)$ для зв'язків $I_{\Pi}/I_K \sim \theta_j, \lambda_j, E_2(x)_j; \sigma_{j2}(x)$, де $j = 1, 2$ етапів випробувань для периметрів, ефективних діаметрів та ширини частинок графітів.

Як видно з табл. 3.4, $r_{кр.} > |r_{розр.}|$, то нульова гіпотеза H_0 (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції) не відкидається з $p = 0,95$ та $\alpha = 0,05$, тобто немає підстав вважати, що між I_{Π}/I_K і $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ (де $i=1-8$) для периметрів частинок графітів є лінійний зв'язок, при цьому ступінь нелінійності складає:

- $\xi_1(r) = 1,3618-1,9631$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 2,2722-3,7107$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,5094-0,7343$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,2695-0,4401$ на першому етапі випробувань;
- $\xi_1(r) = 1,0041-1,3116$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 1,0931-2,1381$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,7624-0,9959$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,4677-0,9148$ на другому етапі випробувань.

Шукали нелінійний зв'язок між I_{Π}/I_K і $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ для $i = 1-8$ у формі:

$$y = b_0 \ln(x) + b_1 \quad (3.47)$$

$$y = b_0 \cdot x^{b_1} \quad (3.48)$$

$$y = b_0 \cdot \hat{a}^{b_1 \cdot x} \quad (3.49)$$

Таблиця 3.4

Результати кореляційного аналізу відносної зносостійкості зразків полімерних композитів на основі АПА фенілон С-2 та параметрів гамма-розподілу за розмірами частинок дисперсної фази (графітів)

I. Периметр частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ Z_{Pi} $	$(Z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0...4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,48396	0,950	0,5094	1,9631	-0,5282	1,96	0,2695	3,7107
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,66192	0,950	0,6968	1,4351	-0,7962	1,96	0,4062	2,4617
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,61259	0,950	0,6448	1,5509	0,7131	1,96	0,3638	2,7486
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,69757	0,950	0,7343	1,3618	0,8626	1,96	0,4401	2,2722
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4...16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,72432	0,950	0,7624	1,3116	-0,9167	1,96	0,4677	2,1381
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,92899	0,950	0,9779	1,0226	-1,6510	1,96	0,8423	1,1872
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,88111	0,950	0,9275	1,0782	1,3807	1,96	0,7044	1,4196
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,94608	0,950	0,9959	1,0041	1,7930	1,96	0,9148	1,0931
II. Ефективний діаметр частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ Z_{Pi} $	$(Z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0...4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,5204	0,950	0,5478	1,8255	-0,5769	1,96	0,2943	3,3975
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,6911	0,950	0,7275	1,3746	-0,8501	1,96	0,4337	2,3056
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,6194	0,950	0,6520	1,5337	0,7240	1,96	0,3694	2,7072
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,7021	0,950	0,7391	1,3530	0,8714	1,96	0,4446	2,2493
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4...16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,7620	0,950	0,8021	1,2467	-1,1045	1,96	0,5635	1,7746
$I_{П/К} \sim \lambda$	0,9430	0,950	0,9926	1,0075	-2,7979	1,96	1,4276	0,7005
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,8767	0,950	0,9228	1,0837	1,6076	1,96	0,8202	1,2192
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,9365	0,950	0,8033	1,2449	1,1078	1,96	0,5652	1,7692
III. Ширина частинок графіту								
Кореляційний зв'язок	Γ_{Pi}	$\Gamma_{кр.}$	$\xi_2(r)$	$\xi_1(r)$	$ Z_{Pi} $	$(Z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2(z)$	$\xi_1(z)$
а) перший етап випробувань ($S_1 = 0...4$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,1916	0,950	0,2017	4,9579	-0,1940	1,96	0,0990	10,1031
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,5256	0,950	0,5533	1,8073	-0,5840	1,96	0,2980	3,3562
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,4680	0,950	0,4926	2,0300	0,5075	1,96	0,2589	3,8621
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,4233	0,950	0,4456	2,2442	0,4517	1,96	0,2305	4,3392
б) другий етап випробувань ($S_1 = 4...16$ км)								
$I_{П/К} \sim \theta$	-0,6377	0,950	0,6713	1,4896	-0,7543	1,96	0,3849	2,5984
$I_{П/К} \sim \lambda$	-0,9039	0,950	0,951	1,0515	-1,4931	1,96	0,7618	1,3127
$I_{П/К} \sim E_2(x)$	0,8214	0,950	0,8646	1,1566	1,1611	1,96	0,5924	1,6881
$I_{П/К} \sim \sigma_2(x)$	0,8436	0,950	0,8880	1,1261	1,2335	1,96	0,6293	1,5890

$$y = b_0 + b_1x + b_{11}x^2 \quad (3.50)$$

$$y = b_0 + b_1x + b_{11}x^2 + b_{111}x^3 \quad (3.51)$$

де $y = I_{\Pi}/I_K$ – відношення інтенсивності об’ємного зносу полімеру I_{Π} до цього ж показника твердої колоїдної системи (відносна зносостійкість твердої колоїдної системи);

$x = \theta_i, \lambda_i,$ – параметри гамма-розподілу;

$x = E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ – математичне сподівання і середнє квадратичне відхилення відповідно.

Для першого етапу тертя $S_1 = 0...4$ км для виду зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \theta_i R^2$ змінюється в межах 0,16-1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \lambda_i R^2$ змінюється в межах 0,50 – 1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)_i R^2$ змінюється в межах 0,57-1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)_i R^2$ змінюється в межах 0,60-1. Для другого етапу тертя $S_2 = 4...16$ км для виду зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \theta_i R^2$ змінюється в межах 0,55-1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \lambda_i R^2$ змінюється в межах 0,88-1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)_i R^2$ змінюється в межах 0,44-1; для зв’язку $I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)_i R^2$ змінюється в межах 0,60-1. Самий тісний зв’язок існує між вказаними видами рівнянь, коли $R^2 \approx 1$. Рівняння (3.50) і (3.51) найбільше відповідають такій вимозі (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Результати кореляційного аналізу для поліноміальної моделі третьої степені

Вид зв’язку	Рівняння	R^2
	$S_1 = 0-4$ км	
$I_{\Pi}/I_K \sim \theta$	$I_{\Pi}/I_K = 62,459\theta^3 - 598,78\theta^2 - 1690,4\theta - 1443,5$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \lambda$	$I_{\Pi}/I_K = 2 \cdot 10^7\theta^3 - 10^7\theta^2 - 17414\theta - 44,686$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -4 \cdot 10^{-6}\theta^3 + 0,0027\theta^2 - 0,4317\theta - 22,275$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -1 \cdot 10^{-5}\theta^3 + 0,0047\theta^2 - 0,4619\theta - 1443,5$	1
	$S_2 = 4-16$ км	
$I_{\Pi}/I_K \sim \theta$	$I_{\Pi}/I_K = 196,52\theta^3 - 1890,7\theta^2 - 5349,6\theta - 4456,9$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \lambda$	$I_{\Pi}/I_K = 5 \cdot 10^7\theta^3 - 4 \cdot 10^6\theta^2 - 52983\theta - 13,194$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim E_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = 6 \cdot 10^{-5}\theta^3 - 0,0542\theta^2 + 13,763\theta - 801,15$	1
$I_{\Pi}/I_K \sim \sigma_2(x)$	$I_{\Pi}/I_K = -1 \cdot 10^{-6}\theta^3 - 0,005\theta^2 + 1,9805\theta - 4,1166$	1

На рис. 3.14 показано залежність відносної зносостійкості I_{Π}/I_K від параметрів розподілу периметру частинок графіту $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ для першого S_1 і другого S_2 етапів тертя. Як видно з рис. 3.14 а,

відносна зносостійкість полімерних композитів на першому етапі тертя (крива 1) незначно змінюється зі зміною θ , на другому етапі тертя (крива 2) відносна зносостійкість полімерних композитів зростає, проходячи через максимум ($\theta = 3-4$) і тоді різко зменшується.

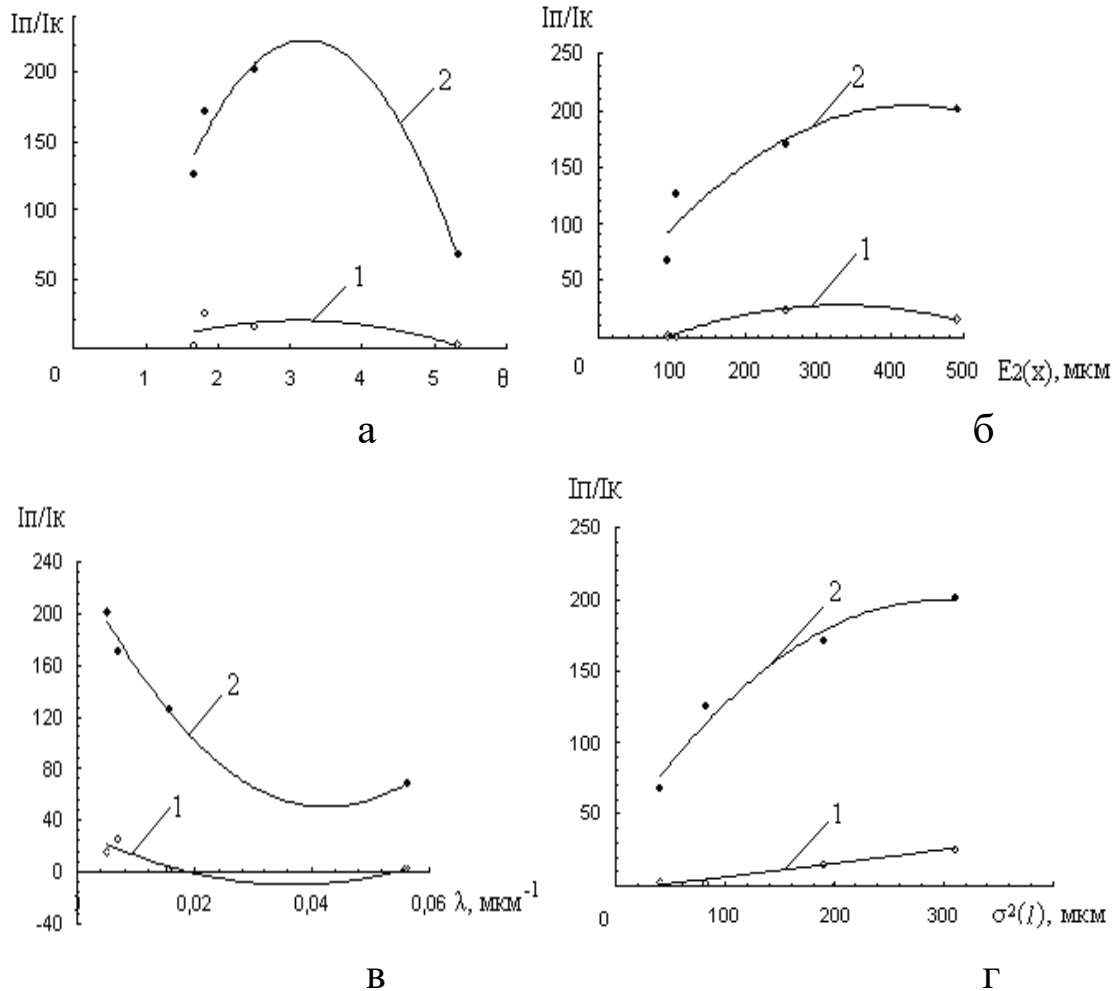


Рис. 3.14. Залежність відносної зносостійкості (I_p/I_k) полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 від параметрів розподілу частинок графітів θ_i , λ_i , $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ для першого $S_1 = 0 \dots 4$ км (крива 1) і другого $S_2 = 4 \dots 16$ км (крива 2) етапу тертя.

Як видно з рис. 3.14 б, із зростанням λ відносна зносостійкість зразків твердої колоїдної системи зменшується на обох етапах тертя (криві 1, 2). Аналіз рис. 3.14 в і 3.14 г приводить до висновків, що відносна зносостійкість полімерних композитів на першому етапі тертя (крива 1) із зростанням $E_2(x)_i$; $\sigma_2(x)_i$ майже не змінюється, а на другому етапі (крива 2) відносна зносостійкість твердої колоїдної системи зростає.

Шукали також лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю (I_{Π}/I_K) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя та ефективним діаметром (D) частинок графітів у твердій колоїдній системі.

У даному випадку також $r_{кр.} > |r_{розр.}|$, то нульова гіпотеза H_0 (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції) не відкидається з $p = 0,95$, тобто немає підстав вважати, що між I_{Π}/I_K і $\theta_i, \lambda_i, E_2(x)_i; \sigma_2(x)_i$ (де $i=1-8$) є лінійний зв'язок, при цьому ступінь нелінійності складає:

- $\xi_1(r) = 1,3530-1,8255$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 2,2493-3,3975$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,5478-0,7391$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,2943-0,4446$ на першому етапі випробувань;
- $\xi_1(r) = 1,0075-1,2467$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 0,7005-1,7746$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,8021-0,9926$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,5635-1,4276$ на другому етапі випробувань.

Шукали лінійний кореляційний зв'язок між відносною зносостійкістю (I_{Π}/I_K) на першому (S_1) і на другому (S_2) етапах тертя і шириною (d) частинок графітів у твердій колоїдній системі. Так як $|z_{розр.}| < (z_{табл.} \cdot \sigma_z)$, то приймаємо гіпотезу про те, що немає лінійного зв'язку між інтенсивністю зношування і шириною частинок графітів, що повністю відповідає першому методу дослідження лінійного зв'язку, при цьому ступінь нелінійності складає:

- $\xi_1(r) = 1,8073-4,9579$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 3,3562-10,1031$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,2017-0,5533$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,0990-0,2980$ на першому етапі випробувань;
- $\xi_1(r) = 1,0515-1,4896$ та $\xi_1(\dot{Z}) = 1,3127-2,5984$ із залишками ступеня лінійності в нелінійному зв'язку $\xi_2(r) = 0,6713-0,9510$ та $\xi_2(\dot{Z}) = 0,3849-0,7618$ на другому етапі випробувань.

Висновки до розділу 3

1. Послідовність введення волокон у дисперсійне середовище на основі полімеру суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів числового та об'ємного (масового) розподілу.

2. Під час введення в політетрафлуоретилен коротких волокон, які мають гамма-розподіл, в процесі змішування міцність під час розтягу і питома ударна в'язкість більшою мірою залежать від розмірного параметру розподілу, а відносне подовження під час розриву – тільки від одного розмірного параметру.

3. Під час введення в політетрафлуоретилен довгих волокон, які мають нормальний розподіл за довжинами, і переході їх до гамма-розподілу в процесі змішування значення міцності під час розтягу і відносне подовження залежать від двох параметрів розподілу; питома ударна в'язкість більшою мірою залежить від розмірного параметру розподілу, але зміна безрозмірного параметру розподілу теж впливає на цей показник.

4. Частинки графітів за периметром мають близькі значення з частинками ароматичного поліаміду, розподіл частинок якого залежить від технологічної партії синтезу фенілону С-2.

5. Частинки графітів і ароматичного поліаміду за ефективним діаметром приблизно мають однакові середні значення, що визначає композиційність цих матеріалів.

6. Ароматичний поліамід будь-якої партії та всі графіти мають малі розміри за шириною.

7. Встановлено за результатами кореляційного аналізу, що між інтенсивністю зношування і параметрами частинок графітів немає лінійного зв'язку.

РОЗДІЛ 4

Залежність теплофізичних властивостей полімерних композитів на основі термостійких полімерів від виду, форми, дисперсності та вмісту дисперсної фази

4.1. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду та політетрафлуоретилену

1. При проектуванні твердих колоїдних систем і розробці технології їх переробки у виробі необхідно знати залежності теплопровідності зразків таких систем від виду і форми дисперсної фази. Разом з тим, знання теплофізичних властивостей матеріалів дозволяє прогнозувати їх поведінку в реальних умовах експлуатації. Відсутність на сьогодні теорії теплопровідності полімерів і твердих колоїдних систем на їх основі та існування кількох розрахункових формул теплопровідності полімерних композитів на основі полімерів ставить за завдання порівняти результати експериментального і емпіричного визначення теплопровідності цих зразків.

2. Об'єктом дослідження були зразки твердих складних колоїдних систем на основі полімерної матриці з порошку політетрафлуоретилену (ПТФЕ) (фторопласт-4) з формою частинок волокнуватою, сферичною і у вигляді луски та порошку ароматичного поліаміду фенілон С-2. Дисперсійне середовище – ПТФЕ з волокнуватою формою частинок наповнювали порошками: графітом марки С-1 із зольністю 1,5 %, розміром частинок основної фракції 1-8 мкм (99,5% частинок менше 63 мкм); молібден дисульфідом MoS_2 марки МВЧ-1 з розміром частинок основної фракції 12-16 мкм (99% частинок менше 63 мкм); термообробленим за температури 1123 К нафтовим коксом; порошками міді і нікелю з розміром частинок менше 1-63 мкм (99%); титан карбідом з розміром частинок основної фракції (більше 55%) 0,05-1, 1-2, 2-3, 3-5, 5-7, 7-10 мкм (табл. 4.1); дроблені вуглецеві волокна (ВВ) з низьким (ЛМ) та високим (НМ) модулем пружності (на основі гідратцелюлози (ГЦ) та поліакрилонітрилу (ПАН) термооброблених за температури $T_K =$

1123-2673 К). Низькомодульні низькоміцні ВВ отримали з вуглецевої повсті, волокна із ГЦ – з вуглецевої тканини, а волокна з ПАН – з довгих ВВ.

Таблиця 4.1

Гранулометричний склад мікропорошку титан карбїду

Розмір зерна	Склад фракцій за зернистістю, мкм			
	гранична (не більше 2%)	груба (не більше 8%)	основна (не менше 55%)	мілка (не більше 35%)
7-10	14-17	10-14	7-10	3-7
5-7	10-14	7-10	5-7	2-5
3-5	7-10	5-7	3-5	1-3
2-3	5-7	3-5	2-3	> 2
1-2	3-5	2-3	1-2	> 1
0,05-1	1,5-2,5	1-2	0,1-0,8	> 0,1

Таблиця 4.2

Теплопровідність полімерних композитів на основі ароматичного поліамїду за температури 298 К

Дисперсна фаза	Форма частинок дисперсної фази	Розрахункова теплопровідність [Вт/(м·К)] за моделями				Експериментальна теплопровідність, [Вт/(м·К)]
		Максвелла – Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дульнева	
Фторопласт–4	волокнувата	0,27	0,28	0,28	0,28	0,43
Фторопласт–4Д	сферична	0,28	0,28	0,34	0,28	0,40
Фторопласт–4А	лускова	0,27	0,28	0,28	0,28	0,34

3. Дисперсна фаза – титан карбїд. Вихідний титан карбїд мав розмір частинок від 0,05 до 1000 мкм. За допомогою технології [184], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки для мікроаналізу ситами вузьких фракцій 50-63, 40-50 мкм тощо. Мікропорошки вузьких фракцій отримували із ситових порошоків. Спочатку до порошку карбїду титану додавали желатини з содою і висаджували з в'язкого водного розчину вузькі фракції 40-60 із фракції 50-63 або 28-40 із фракції 40-50 мкм. Потім, змінюючи

концентрацію желатину (в'язкість та густину розчину), послідовно висаджували вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. З останньої фракції шляхом центрифугування, змінюючи концентрацію желатину і, змінюючи число обертів центрифуги від 465 до 2500 на хв., послідовно отримували більш мілкі фракції титан карбїду 7-10, 5-7, 3-5, 2-3, 1-2, 0,05-1 мкм.

4. Дисперсна фаза – вуглецеві волокна. Вихідні вуглецеві матеріали довжиною 3-15 мм здрібнювали в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. (при частоті $116,67 \text{ с}^{-1}$, діаметрі ножів 0,205 м і максимальній лінійній швидкості 75,14 м/с). Внаслідок чого отримували дроблені ВВ, які мали об'ємний (масовий) гамма-

$$\text{розподіл за довжинами: } \varphi(l) = \frac{\theta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} l^{\alpha-1} \exp(-\theta \cdot l), \quad (4.1)$$

де $\theta = 0,002-0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\alpha = 0,5-2,5$ – параметри розподілу;

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} \exp(-x) dx \text{ – гамма-функція; } \quad (4.2)$$

$\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ – щільність ймовірності об'ємного (масового) розподілу за довжинами за $l = 20-3500 \text{ мкм}$.

5. Тверду колоїдну систему отримували шляхом 5 хв. змішування дроблених ВВ з порошком матричного матеріалу в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. Внаслідок цього змішування ВВ у зразках колоїдних систем мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гамма-законом зі щільністю ймовірностей $\varphi(l) = 1,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ за $l = 20-3500 \text{ мкм}$ з параметрами: $\lambda = 0,005-0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0-2,55$. ВВ були розподілені статистично в шарах, перпендикулярних напрямку пресування і напрямку теплового потоку під час теплофізичних випробувань.

6. Дослідження залежності теплопровідності полімерних композитів від температури виконано в інтервалі температур 323-473 К згідно стандартної методики.

7. Дані по впливу форми частинок дисперсної фази ПТФЕ з низькою теплопровідністю на теплопровідність полімерних

композитів з дисперсійним середовищем з АПА наведені в табл. 4.2. Колоїдна система, яка містить дисперсну фазу (ПТФЕ) з волокнуватими частинками, має найбільшу теплопровідність. Найменша теплопровідність відповідає твердій колоїдній системі з дисперсною фазою у лусковій формі частинок. Теоретичний аналіз концентраційних залежностей показав розходження експериментальних і обчислених даних, які проведені за моделями Максвелла-Ейкена Дульнева, Оделевського, і Нільсена [66, 154, 158]. Відхилення експериментальних даних від розрахункових за моделями Максвелла-Ейкена, Оделевського, Нільсена, Дульнева становить відповідно 20,6 – 37,2%, 17,6 – 34,9%, 15 – 34,9%, 17,6 – 34,9%.

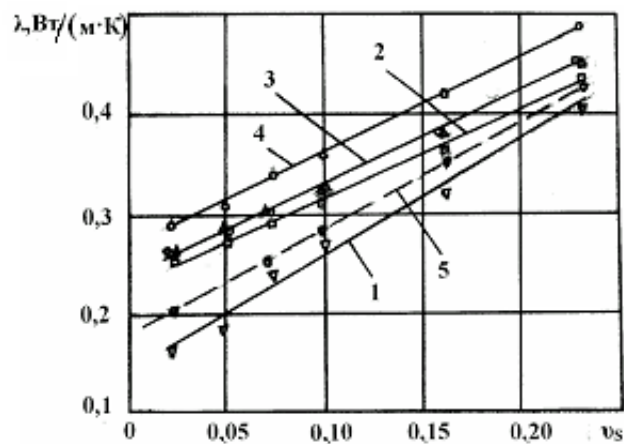


Рис. 4.1. Відхилення експериментальних даних (1) теплопровідності (λ) полімерних композитів на основі дисперсійного середовища з ПТФЕ та дисперсної фази з титан карбїду (фракція 1-2 мкм) від розрахункових даних за рівняннями Нільсена (2), Максвелла-Ейкена, Оделевського (3) і Дульнева (4). Теоретична крива теплопровідності (5), ν_s – об'ємна частка дисперсної фази.

8. Дослідження впливу розмірів і вмісту дисперсної фази у вигляді сферичних частинок титан карбїду з вузькою фракцією за розмірами та відносно високою теплопровідністю на теплопровідність полімерних композитів з дисперсійним середовищем ПТФЕ показали, що з підвищенням вмісту частинок титан карбїду теплопровідність колоїдної системи збільшується і тим сильніше, чим менший розмір частинок (рис. 4.1) .

Цю закономірність можна пояснити тим, що під час введення в склад ПТФЕ мілких частинок титан карбїду збільшується частка перешикованого полімеру, а напруга стискання, яка виникає на поверхні частинок, призводить до зростання теплопровідності і тим більше, чим більший вміст дисперсної фази. Цей ефект знижується із збільшенням розмірів частинок титан карбїду. Відхилення експериментальних даних від емпіричних значень теплопровідності знаходиться в межах 43,8-81,3 % – для низьконаповнених і 10-22,5 % – для високонаповнених твердих колоїдних систем (рис. 4.1). Таким чином, розрахункові формули придатні для розрахунку теплопровідності полімерних колоїдних систем зі сферичними частинками дисперсної фази з вузькою фракцією за вмісту дисперсної фази більше, ніж 25 % за об'ємом.

9. На рис. 4.2 приведені результати дослідження залежності питомої теплоємності від температури для твердої колоїдної системи з однокомпонентною (криві 4 і 6), двокомпонентною (криві 2 і 5) та трикомпонентною (криві 1 і 3) дисперсною фазою. Теплоємність системи з температурою лінійно зростає, причому зі збільшенням кількості компонентів у системі теплоємність зростає, при цьому спостерігається мажорантний ряд (зліва направо теплоємність зростає):

$$\begin{array}{c}
 \text{Компоненти:} \quad \begin{array}{ccc}
 \text{1-но} & \text{2-х} & \text{1-но} \\
 \left[\begin{array}{c} 20\% \text{ УТМ-8} \\ \text{крива 6} \end{array} \right] < \left[\begin{array}{c} 10\% \text{ УТМ-8} + \\ 10\% \text{ коксу} \\ \text{крива 5} \end{array} \right] < \left[\begin{array}{c} 20\% \text{ «Текарм-2»} \\ \text{крива 4} \end{array} \right] < \\
 \\
 \left[\begin{array}{c} \text{3-х} \\ 10\% \text{ «Текарм-2»} + \\ 3\% \text{ «Урал Т-15»} + \\ 7\% \text{ коксу} \\ \text{крива 3} \end{array} \right] < \left[\begin{array}{c} \text{2-х} \\ 10\% \text{ «Текарм-2»} + \\ 10\% \text{ коксу} \\ \text{крива 2} \end{array} \right] < \left[\begin{array}{c} \text{3-х} \\ 10\% \text{ «Текарм-2»} + \\ 3\% \text{ «Урал-24»} + \\ 7\% \text{ коксу} \\ \text{крива 1} \end{array} \right]
 \end{array}
 \end{array}$$

Порівнюючи колоїдні системи з однокомпонентною дисперсною фазою можна зробити висновок, що система з ВВ УТМ-8 має меншу теплоємність, ніж система з ВВ «Текарм-2». Порівнюючи колоїдні

системи з двокомпонентними дисперсними фазами можна зробити висновок, що й тут меншу теплоємність має система з ВВ УТМ-8 + кокс, ніж «Текарм-2» + кокс. Порівнюючи колоїдні системи з трикомпонентними дисперсними фазами можна зробити висновок, що додавання до двокомпонентної дисперсної фази («Текарм-2» + кокс) третьої – графітованого волокна «Урал-24» ($T_k = 2673 \text{ K}$) приводить до більшого зростання теплоємності системи, ніж додавання карбонізованого волокна «Урал Т-15» ($T_k = 1773 \text{ K}$).

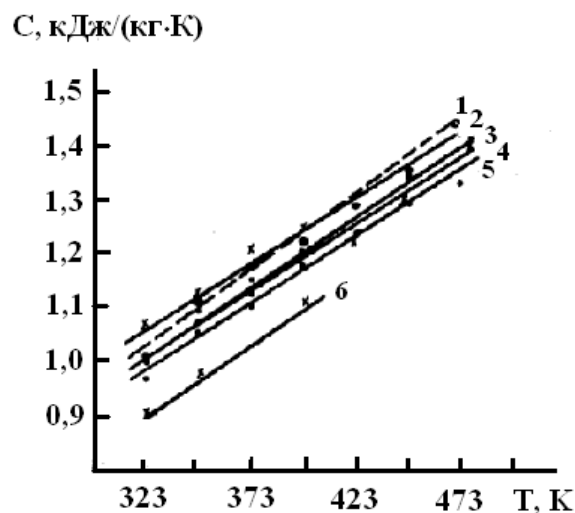


Рис. 4.2. Залежність питомої теплоємності твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ від температури для багатокомпонентної дисперсної фази: 1 – 10 % карбонізованого волокна «Текарм-2» + 7 % нафтового коксу + 3 % графітованого волокна «Урал Т-24»; 2 – 10% карбонізованого волокна «Текарм-2» + 10 % нафтового коксу; 3 – 10 % карбонізованого волокна «Текарм-2» + 7 % нафтового коксу + 3 % карбонізованого волокна «Урал Т-15»; 4 – 20 % карбонізованого волокна «Текарм-2»; 5 – 10 % карбонізованого волокна УТМ-8 + 10 % коксу; 6 – 20 % карбонізованого волокна УТМ-8.

Дані про вплив типу і властивостей двокомпонентної дисперсної фази з вуглецевих волокон (7 % (за об'ємом) з широким розподілом довжин та 15 % (за об'ємом) нафтового коксу, термообробленого за температури 1123 К, на теплопровідність твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ наведені на рис. 4.3. Аналіз отриманих даних (рис. 4.3) дозволив зробити висновки, що домінуючими чинниками по вкладу в теплопровідність твердої колоїдної системи є кінцева

температура термообробки, середня довжина і параметри розподілу за довжинами ВВ. Так, порівняння теплопровідності твердих колоїдних систем з низькомодульними ВВ на основі ГЦ (рис. 4.3, криві 1, 3, 5) показало, що теплопровідність зростає із зростанням температури термообробки волокон.

Спроможність цього типу волокон до руйнування під час технологічної обробки та розподіл за довжинами приблизно однаковий. Для ВВ з температурою термообробки вище 2273 К (температури графітації) теплопровідність колоїдної системи різко зростає. Така роль графітової високоорієнтовної структури дисперсної фази підтверджується даними табл. 4.2 відносно теплопровідності твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ та 20 об.% графіту. Разом з тим, порівняння теплопровідності колоїдних систем з ВВ на основі ПАН з близькими температурами термообробки (рис. 4.3, криві 2, 4) явно показують на домінуючу роль розміру частинок дисперсної фази і їх розподілу за довжинами. Низькомодульні низькоміцні графітовані волокна з повстини легко руйнувалися в дробарці МРП-1 при 7000 об./хв. і мали вузький розподіл за довжинами і, відповідно, зміну теплопровідності від температури (рис. 4.3, крива 2). Високомодульні високоміцні ВВ руйнувалися важче і за однакового часу подрібнення мали широкий розподіл за довжинами, тому незважаючи на високоорієнтовану графітоподібну структуру, ці волокна надають твердим колоїдним системам відносно низьку теплопровідність (рис. 4.3, крива 4). Підтвердженням такого висновку є результати дослідження теплопровідності колоїдної системи з низькомодульними середньої міцності ВВ на основі ГЦ, термооброблених за 1773 К (рис. 4.3, крива б). Структура таких волокон є низькографітована турбостратна з довгими міцними стрічками, яка руйнується в дробарці найтяжче із всіх досліджених ВВ. Після технологічних операцій такі волокна мали найбільшу середню довжину та найширший розподіл за довжинами і, відповідно, тверда колоїдна система мала найменшу теплопровідність.

10. Введення в колоїдну систему частинок дисперсної фази сферичної форми та вуглецевих волокон широкого розподілу за довжинами приводить до збільшення теплопровідності такої системи (табл. 4.3). Значне збільшення теплопровідності твердої колоїдної системи спостерігається під час введення металевих порошків (рис. 4.4). Це пояснюється тим, що за вмісту дисперсної фази 20 % (за об'ємом) і більше зростає роль поверхневих явищ на межі розділу фаз, так як більша частина речовини переходить у стан поверхневих шарів. Взаємодія частинок металу з макромолекулами полімеру заважає глобулоутворенню, а також змінює рухомість міжвузлових сегментів у поверхневому шарі. Цей процес пов'язаний з утворенням агрегатів макромолекул полімеру, що у свою чергу є наслідком донорно-акцепторних зв'язків між металевими частинками та макромолекулами полімеру на межі розділу фаз. При цьому полегшуються енергообмінні процеси і відповідно збільшується теплопровідність твердої колоїдної системи.

Відзначимо, що для твердих колоїдних систем з низькотеплопровідним дисперсійним середовищем (полімерною матрицею) та високотеплопровідною дисперсною фазою за вмістом порошку металу 25-28 % (за об'ємом) коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи із збільшенням температури знижується. Це явище пов'язано із домінуючою роллю частинок металу у високонаповнених полімерних системах, для яких поведінка твердої колоїдної системи в явищах теплопровідності повністю повторює залежність теплопровідності металу від температури.

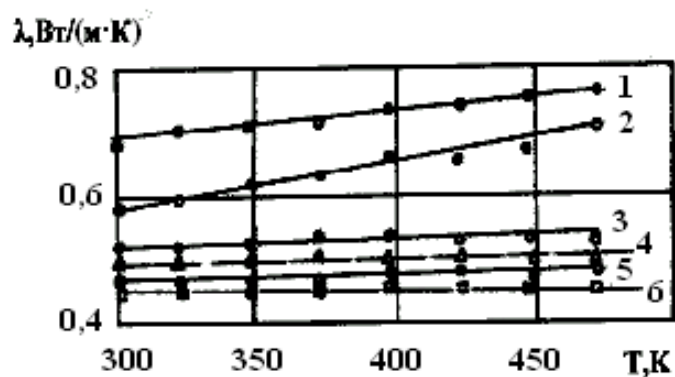


Рис. 4.3. Залежність теплопровідності (λ) від температури (Т) для твердих колоїдних систем на основі дисперсійного середовища з ПТФЕ та двокомпонентної дисперсної фази з 15 об.% порошку коксу + 7 об.% карбонізованого за температури 1123 К ВВ: 1 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ; термооброблене за 2673 К ($E_B = 36$ ГПа, $\sigma_B = 0,49$ ГПа); 2 – низькомодульне низькоміцне ВВ на основі ПАН, термооброблене за 2273 К ($E_B = 25$ ГПа, $\sigma_B = 0,2$ ГПа); 3 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ, термооброблене за 2273 К ($E_B = 35$ ГПа, $\sigma_B = 0,48$ ГПа); 4 – високомодульне високоміцне ВВ на основі ПАН, термооброблене за 2673 К ($E_B = 270$ ГПа, $\sigma_B = 2,2$ ГПа); 5 – низькомодульне ВВ на основі ГЦ, термооброблене за 1123 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 6 – низькомодульне середньої міцності ВВ на основі ГЦ, термооброблене за 1773 К ($E_B = 80$ ГПа, $\sigma_B = 1,2$ ГПа).

Аналіз результатів розрахунків теплопровідності твердих колоїдних систем з різними дисперсними фазами за формулами Максвелла–Ейкена, Оделевського, Нільсена і Дульнева призводить до висновків, що найменше відхилення розрахункової теплопровідності від експериментальної спостерігається для формули Нільсена (табл. 4.3). Але чим більша теплопровідність дисперсної фази твердої колоїдної системи в цілому, тим більше відхилення емпіричних даних від експериментальних. Сталі рівняння Нільсена враховують відношення коефіцієнтів теплопровідності дисперсної фази і дисперсійного середовища, форму частинок дисперсної фази, коефіцієнт Пуассона полімерної матриці. Разом з тим, залежність теплопровідності твердої колоїдної системи від температури термообробки вуглецевих волокон і параметрів розподілу частинок і волокон за розмірами рівняння Нільсена не враховує.

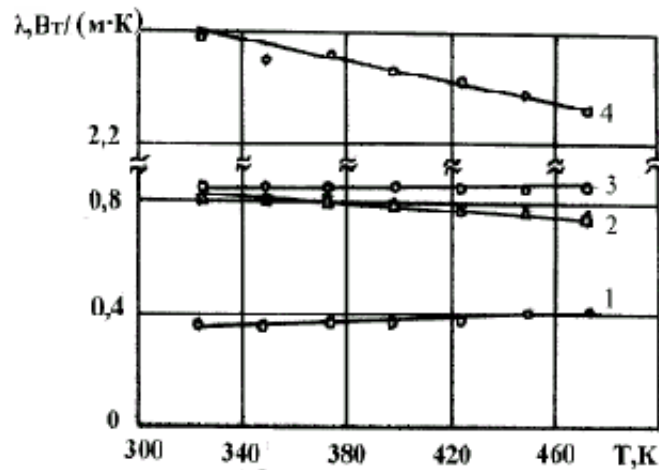


Рис. 4.4. Залежність теплопровідності (λ) від температури (T) для твердої колоїдної системи на основі дисперсійного середовища з ПТФЕ та двокомпонентної дисперсної фази: 1 – 25,4 об.% низькомодульного ВВ на основі ГЦ, термообробленого за 1123 К ($E_B = 37$ ГПа, $\sigma_B = 0,54$ ГПа); 2 – 28 об.% порошку нікелю + 2,6 об.% порошку молибдендисульфїду; 3 – 20 об.% порошку графіту АРВ; 4 – 28 об.% порошку міді + 2,6 об.% порошку молибдендисульфїду.

11. Результати дослідження теплопровідності та теплоємності зразків твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ у вигляді «сендвича», який складається з двох частин, показало (табл. 4.4), що: теплофізичні властивості «сендвича» залежать від будови зразка та вмісту в дисперсійній фазі кожної частини карбонізованого волокна та порошкової складової:

- перехід від щільної структури зразка твердої колоїдної системи до двочастинної приводить до збільшення теплопровідності від 0,37 до 0,500 Вт/(м·К) за температури 373 К та до малої зміни теплоємності: 1,026 та 1,104 кДж/(кг·К) за 373 К для одно- чи двокомпонентної щільної структури відповідно;

- зразки двочастинної будови, які містять дисперсні фази: [10 % УТМ-8] (1 шар) + [7 % УТМ-8 + 5 % MoS_2] (2 шар) мають меншу теплопровідність, ніж зразки з дисперсними фазами, які містять [15 % УТМ-8] (1 шар) + [10 % УТМ-8 + 5 % нафтового коксу] (2 шар).

Таблиця 4.3

Теплопровідність твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ та одно- і двокомпонентної дисперсної фази за температури 298 К

№ сис-те-ми	Дисперсна фаза	Вміст дисперсної фази, об.%	Теплопровідність, Вт/(м·К)				
			розрахункова за рівняннями				експериментальна
			Максвелла –Ейкена	Оделевського	Нільсена	Дуль-нева	
1	порошок графіту С-1 (d = 4 мкм)	20	0,42	0,41	0,83	0,46	0,82
2	порошок карбїду титану (d = 1–2 мкм)	23	0,45	0,45	0,44	0,49	0,40
3	карбонізовані волокна (ГЦ; LM; T _к = 1123К)	26,7	0,49	0,49	0,45	0,49	0,39
4	кокс + карбонізовані волокна (ГЦ; LM; T _к = 1123К)	15 + 7	0,35	0,35	0,37	0,35	0,47
5	кокс + графітовані волокна (ГЦ; LM; T _к = 2673К)	15 + 7	0,37	0,38	0,37	0,38	0,69
6	кокс + графітовані волокна (ПАН; НМ; T _к = 2673К)	15 + 7	0,63	0,29	0,36	0,39	0,49
7	порошок Cu ⁰ + MoS ₂	28 + 2,6	0,52	0,52	0,64	0,56	2,6
8	порошок Ni ⁰ + MoS ₂	28 + 2,6	0,52	0,52	0,63	0,56	0,82

4.2. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліїмїду та графітової дисперсної фази

1. Теплопровідність відіграє важливу роль у встановленні експлуатаційних характеристик полімерних композитів на основі полімерних матеріалів, які працюють в умовах зношування і деформації [58, 219].

Низька теплопровідність полімерів часто приводить до значного зростання температури у зоні тертя і виходу з ладу елементів суміжної пари. Введення в полімери наповнювачів, особливо таких як вуглецеві волокна, приводить до зростання теплопровідності і, відповідно, зносостійкості матеріалу на основі термореактивних смол [181], політетрафлуоретилену [195] та ароматичного поліамїду [195].

Для цих матеріалів спостерігається лінійна залежність коефіцієнта теплопровідності від температури.

Таблиця 4.4

Теплофізичні властивості двошарових зразків «сендвич» полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену та карбонізованих волокон УТМ-8

№ зразка	Структура «сендвича»		коефіцієнти	
	1-й шар	2-й шар	λ , Вт/(м·К)	c_p , кДж/(кг·К)
	вміст компонентів у дисперсній фазі (% мас.)			
1	20% УТМ-8	–	0,390 (298 К) 0,370 (373 К)	1,026 (373 К)
2	10% УТМ-8	7% УТМ-8 + 5 % MoS ₂	– 0,445 (373 К)	– 1,132 (373 К)
3	15% УТМ-8	10% УТМ-8 + 5 % коксу	– 0,500 (373 К)	– 0,937 (373 К)
4	–	15% УТМ-8 + 7 %коксу	0,470 (298 К) –	– –
5	–	7% УТМ-8 + 15 %коксу	0,470 (298 К) 0,454 (373 К)	– –
6	–	10% УТМ-8 + 10 %коксу	– –	– 1,104 (373 К)

2. Метою даної частини роботи є дослідження впливу природи дисперсної фази графітів на теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного полііміду (ПІ) в залежності від температури.

3. Об'єктом дослідження були тверді колоїдні системи на основі дисперсійного середовища – полімерної матриці з порошку ароматичного полііміду марки ПМ-69. В ароматичний поліімід вводили частинки дисперсної фази – графіти різних марок, які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю мливу (дисперсністю) (табл. А.4). Термічно розщеплений графіт (ТРГ) отримували під час імпульсної, високотемпературної термообробки

сполук вкорінення окисненого графіту за способом [202-204], а інтеркальований FeCl_3 графіт отримували за технологією [39, 83, 85].

4. У першій серії дослідів (рис. 4.5, 4.7) змішування порошків ароматичного ПІ та графіту С-1 тривало 20 хв. в млинку МРП-1 при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хв. У другій серії дослідів (рис. 4.6, 4.8, 4.9) тверду колоїдну систему отримували шляхом змішування порошків ароматичного полііміду і графітів різних марок в млинку МРП-1 на протязі 5 хв. при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хв. Зразки для випробувань з твердих колоїдних систем отримували шляхом сушки за температури 423 К на протязі 5 год. з наступним пресуванням брикету за 20 МПа і нагріву без тиску до температури 613-618 К, після чого брикет у прес-формі утримувався 5 хв. без тиску плюс 5 хв. при тиску 20 МПа. Отриманий зразок разом з прес-формою охолоджувався до температури 363 ± 10 К. Було проведено дослідження впливу природи графіту, його дисперсності на теплопровідність твердих колоїдних систем на основі ПІ ПМ-69.

5. Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності полімерних композитів проводили в інтервалі температур 323-473 К згідно стандартної методики.

Як видно з рис. 4.5, теплоємність досліджуваних зразків полімерних композитів на основі ароматичного полііміду і графіту С-1 лінійно зростає із збільшенням температури, що являється характерною особливістю лінійних полімерів і твердих колоїдних систем на їх основі.

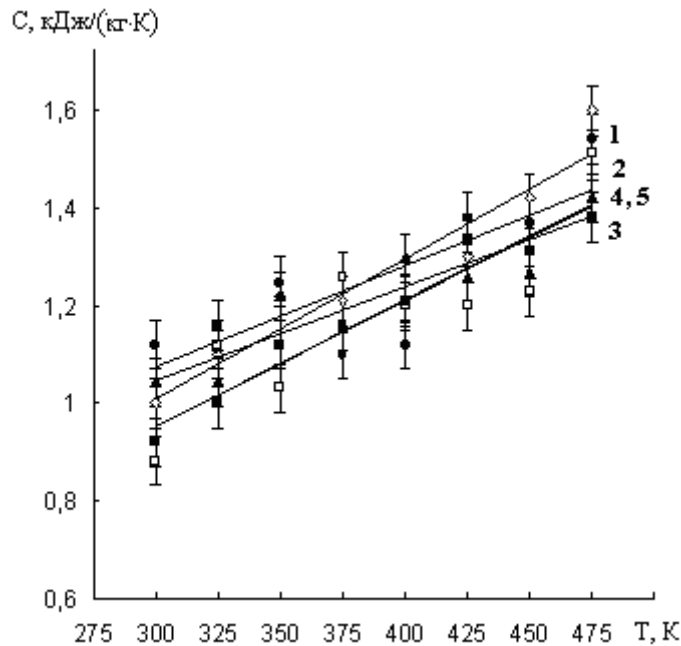


Рис. 4.5. Залежність теплоємності (C) і довірчі інтервали для твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури (T) за концентрації (c) дисперсної фази: 1 – 0% (\diamond); 4 – 10% (\square); 3 – 20% (\blacktriangle); 2 – 30% (\bullet); 5 – 40% (\blacksquare).

Відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

$$C = 0,0031T + 0,0493 \quad \text{для кривої 1 (} c = 0\% \text{);} \quad (4.3)$$

$$C = 0,0029T + 0,0638 \quad \text{для кривої 4 (} c = 10\% \text{)} \quad (4.4)$$

$$C = 0,0023T + 0,3461 \quad \text{для кривої 3 (} c = 20\% \text{);} \quad (4.5)$$

$$C = 0,0024T + 0,3264 \quad \text{для кривої 2 (} c = 30\% \text{);} \quad (4.6)$$

$$C = 0,0029T + 0,0564 \quad \text{для кривої 5 (} c = 40\% \text{),} \quad (4.7)$$

де c – концентрація дисперсної фази;

C – питома теплоємність зразків, кДж/(кгК);

T – температура, К.

Загальна похибка коливалася в межах 2,42-4,69 % під час зміни температури $T = 298-473$ К і концентрації графіту С-1 $c = 0-40$ %.

6. Теплопровідність досліджуваних колоїдних систем лінійно зростає із збільшенням температури (рис. 4.6) і, відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

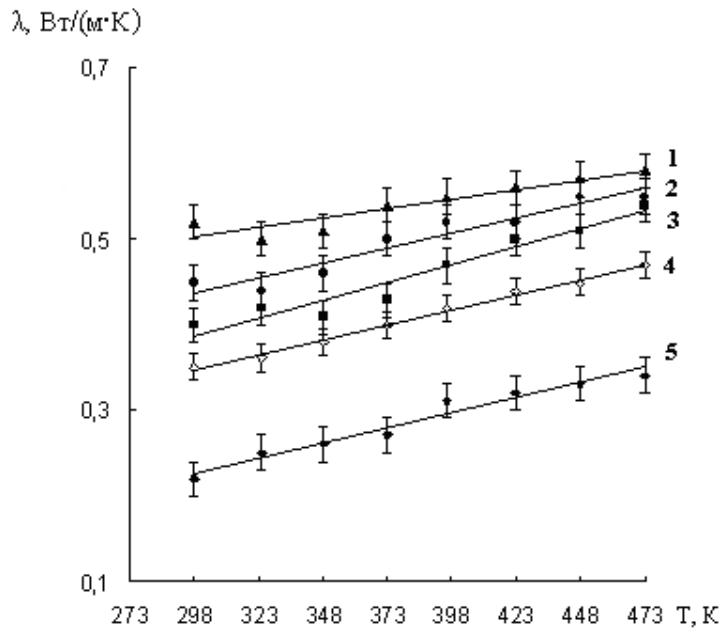


Рис. 4.6. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) і довірчі інтервали для твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і 20% графіту від температури (Т): 1 – графіт ГК-1; 2 – графіт ЕУЗ-М; 3 – графіт ГСМ-1; 4 – графіт С-1; 5 – графіт ГТ-1.

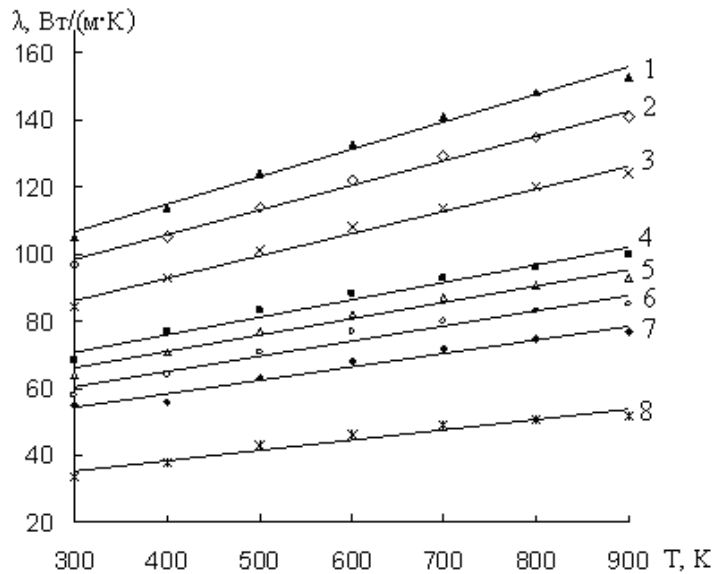


Рис. 4.7. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (Т) для промислових бронз марки: 1 – Бр А-5; 2 – Бр А-7; 3 – Бр ОЦ4-3; 4 – Бр ОЦ8-4; 5 – Бр ОЦ6-6-3; 6 – Бр ОС5-25; 7 – Бр ОЦ10-2; 8 – Бр ОФ10-1.

$$\lambda = 0,0005T + 0,3362 \quad \text{для кривої 1 (графіт ГК-1);} \quad (4.8)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,1352 \quad \text{для кривої 2 (графіт ЕУЗ-М);} \quad (4.9)$$

$$\lambda = 0,0008T + 0,1406 \quad \text{для кривої 3 (графіт ГСМ-1);} \quad (4.10)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,2326 \quad \text{для кривої 4 (графіт С-1);} \quad (4.11)$$

$$\lambda = 0,0007T + 0,0190 \quad \text{для кривої 5 (графіт ГТ-1).} \quad (4.12)$$

Загальна похибка коливалася в межах 0,57-2,40 % під час зміни температури $T = 298-473$ К і графітів різних марок.

7. Для порівняння за даними [127] приведено температурні залежності коефіцієнта теплопровідності для бронз різних марок (рис. 4.7) і, відповідно, були отримані рівняння апроксимації:

$$\lambda = 0,0818T + 82,071 \quad \text{для кривої 1 (Бр А-5);} \quad (4.13)$$

$$\lambda = 0,0739T + 76,071 \quad \text{для кривої 2 (Бр А-7);} \quad (4.14)$$

$$\lambda = 0,0668T + 66,214 \quad \text{для кривої 3 (Бр 0Ц4-3);} \quad (4.15)$$

$$\lambda = 0,0514T + 55,571 \quad \text{для кривої 4 (Бр 0Ц8-4);} \quad (4.16)$$

$$\lambda = 0,0489T + 51,357 \quad \text{для кривої 5 (Бр 0Ц6-6-3);} \quad (4.17)$$

$$\lambda = 0,0457T + 46,571 \quad \text{для кривої 6 (Бр 0С5-25);} \quad (4.18)$$

$$\lambda = 0,0404T + 42,357 \quad \text{для кривої 7 (Бр 0Ц10-2);} \quad (4.19)$$

$$\lambda = 0,0307T + 26,286 \quad \text{для кривої 8 (Бр 0Ф10-1).} \quad (4.20)$$

8. Встановлено, що вводячи у склад твердих колоїдних систем графіти можна змінювати теплопровідність матеріалів в широких межах, при цьому із зростанням дисперсності дисперсної фази – графіту коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи зростає. Під час зменшення розмірів графітів з близькою зольністю від 100-600 мкм до 3-40 мкм теплопровідність твердих колоїдних систем зростає. Це пояснюється тим, що високодисперсні частинки графіту, які рівномірно розміщуються в твердій колоїдній системі під час її переробки зменшують термічний опір, і відповідно, підвищують теплопровідність між частинками полімерного матеріалу (рис.4.6). Із зростанням зольності графіту коефіцієнт теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного ПІ зменшується. Так, тверді колоїдні системи на основі ПІ, що мають дисперсну фазу – низькодисперсний графіт ГТ-1 чи графіт ГСМ-1 – з однаковими розмірами частинок, в 1,6 рази відрізняються за коефіцієнтом теплопровідності внаслідок того, що зольність графіту ГСМ-1 рівна 0,1%, а графіту ГТ-1 – 7%. Для твердих колоїдних

систем, з дисперсною фазою з високодисперсних графітів, що мали близький розмір частинок, таких як ГК-1 і С-1, коефіцієнт теплопровідності також зменшується, оскільки зольність графіту ГК-1 рівна 1%, а графіту С-1 – 1,5%. Невеликі значення коефіцієнту теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ–69, наповненого високодисперсним графітом С-1 можна пояснити відносно високою зольністю цього графіту (1,5%).

9. Досліджено вплив концентрації високодисперсної (графіт С-1) фази на теплофізичні властивості колоїдних систем на основі полііміду ПМ-69 (рис. 4.8).

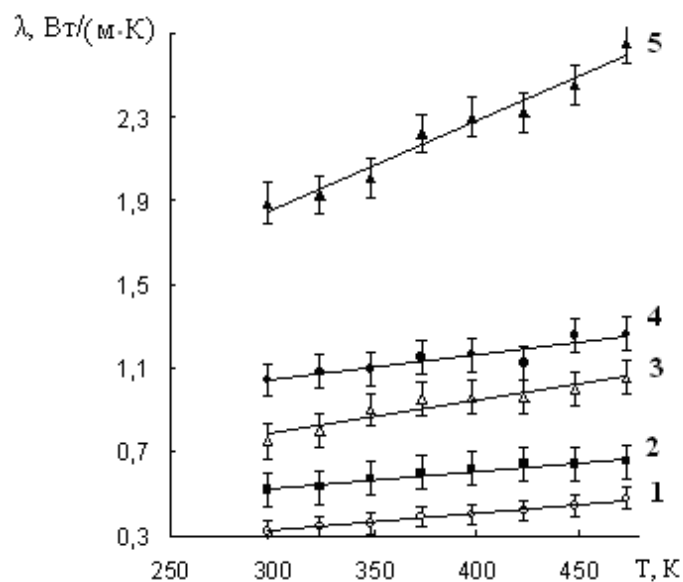


Рис. 4.8. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) і довірчі інтервали для твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ–69 та графіту С-1 від температури (Т) за концентрації графіту (% за мас.): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

Встановлено, що під час введення в склад колоїдної системи графіту С-1, коефіцієнт теплопровідності спочатку лінійно зростає із збільшенням вмісту дисперсної фази (до 30% за масою), а потім за вмісту графіту С-1 більше 30 % за масою цей показник різко зростає, що можна пояснити утворенням теплопровідних каналів за даного вмісту графіту. Відповідно, було отримано лінійні рівняння апроксимації:

$$\lambda = 0,0009T + 0,0615 \quad \text{для кривої 1 (c = 0\%);} \quad (4.21)$$

$$\lambda = 0,0008T + 0,2860 \quad \text{для кривої 2 (c = 10\%);} \quad (4.22)$$

$$\lambda = 0,0016T + 0,3173 \quad \text{для кривої 3 (c = 20\%);} \quad (4.23)$$

$$\lambda = 0,0012T + 0,6867 \quad \text{для кривої 4 (c = 30\%);} \quad (4.24)$$

$$\lambda = 0,0043T + 0,5820 \quad \text{для кривої 5 (c = 40\%).} \quad (4.25)$$

Загальна похибка коливалася в межах 1,5-6,99% за зміни температури $T = 298-473$ К і концентрації графіту $C-1$ $c = 0-40\%$.

10. Доказом таких висновків є наступні результати. Під час дослідження концентраційних залежностей теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69, наповнених дисперсними фазами – термічно розщепленим графітом (ТРГ), графітом С-1 та інтеркальованим $FeCl_3$ графітом (рис. 4.9 і 4.10) знайдено, що із зростанням дисперсності дисперсної фази теплопровідність твердих колоїдних систем зростає.

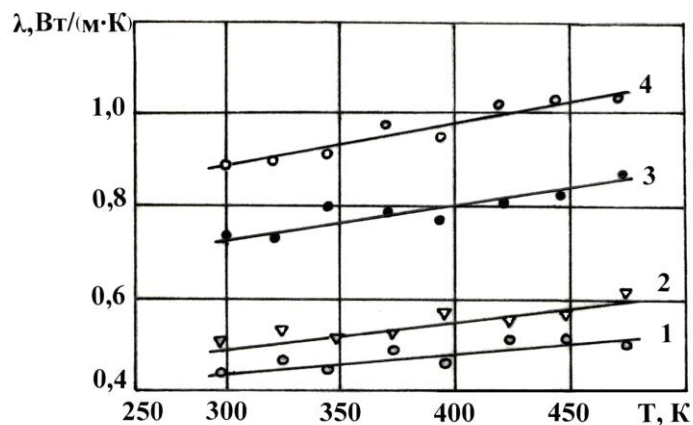


Рис. 4.9. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) для твердих колоїдних систем на основі полііміду ПМ-69 та інтеркальованого $FeCl_3$ графіту С-1 (МШСГ) від температури (Т) за концентрації МШСГ(% за мас.): 1-1; 2-7; 3-20; 4-30.

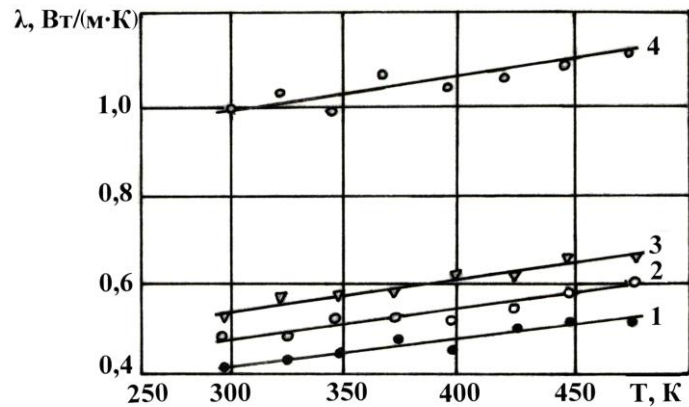


Рис. 4.10. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) для твердої колоїдної системи на основі полііміду ПМ-69 та термічно розширеного графіту (ТРГ) від температури (T) за концентрації ТРГ(% за мас.): 1-0,5; 2-2; 3-7; 4-20.

Не дивлячись на те, що коефіцієнт теплопровідності термічно розщепленого графіту (ТРГ) нижчий, ніж графіту С-1 та інтеркальованого FeCl_3 графіту, введення його в склад ПІ (більше 5%) призводить до більшого зростання коефіцієнта теплопровідності колоїдної системи, в порівнянні з іншими дисперсними фазами, що можна пояснити меншими розмірами частинок ТРГ і відповідними механізмами теплопровідності.

11. Теоретичний аналіз концентраційних залежностей показав розходження експериментальних і обчислених даних, які проведені за рівняннями Максвелла-Ейкена, Дульнева, Оделевського, і Нільсена [66, 158] (табл. 4.5).

12. Зауваження до розрахункових формул за результатами експерименту. Необхідно відмітити, що формула Максвелла-Ейкена описує коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи $\lambda_{\text{К.С.}}$, у вигляді найпростішої моделі для ізольованих сферичних включень, які строго рівномірно розподілені в ізотропно-неперервному середовищі [66]:

$$\lambda_{\text{К.С.(Н)}} = \lambda_{\text{П}} \cdot \frac{2\lambda_{\text{П}} + \lambda_{\text{Н}} + 2\varphi_{\text{Н}}(\lambda_{\text{Н}} - \lambda_{\text{П}})}{2\lambda_{\text{П}} + \lambda_{\text{Н}} - \varphi_{\text{Н}}(\lambda_{\text{Н}} - \lambda_{\text{П}})}, \quad (4.26)$$

де $\lambda_{\text{П}}$, $\lambda_{\text{Н}}$ – коефіцієнти теплопровідності дисперсійного середовища – полімеру-матриці і дисперсної фази – наповнювача відповідно;
 $\varphi_{\text{Н}}$ – об'ємна частка дисперсної фази (наповнювача).

Теплопровідність твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ–69

Дисперсна фаза	об'ємна частка дисперсної фази	Коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи, Вт/(м·К) за рівнянням				
		Максвелла-Ейкена	Дульнева	Нільсена	Оделевського	за експериментом
Графіт С–1	0,05	0,44	0,44	0,48	0,38	0,54
	0,1	0,48	0,5	0,66	0,44	0,74
	0,15	0,5	0,57	0,87	0,5	0,93
	0,2	0,57	0,64	1,13	0,57	1,14
	0,25	0,65	0,71	1,44	0,65	1,92

Формула (4.26), яка отримана на основі нульового термічного опору, тобто за відсутності взаємодій на міжфазній границі, описує концентраційну залежність $\lambda_{к.с.}$ лише на ділянці малих значень φ_H . Такий же результат дає аналіз концентраційної залежності теплопровідності твердих колоїдних систем в рамках теорії загальної теплопровідності (4.27) – рівняння Дульнева [66]:

$$\frac{1 - \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} \right) \right] \varphi_H^{\frac{1}{3}} (1 - \varphi_H^{\frac{2}{3}})}{1 - \varphi_H^{\frac{1}{3}} \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} \right) \right] \cdot \varphi_H^{\frac{2}{3}} (1 - \varphi_H^{\frac{1}{3}})} \leq \frac{\lambda_{к.с.}}{\lambda_{\Pi}} \leq \frac{\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} + \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} \right) \right] \varphi_H^{\frac{2}{3}}}{\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} + \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} \right) \right] \varphi_H^{\frac{2}{3}} (1 - \varphi_H^{\frac{1}{3}})} \quad (4.27)$$

Для максимального наближення $\lambda_{к.с.}$ до дійсних значень теплопровідності необхідно використовувати середнє арифметичне значення результатів розрахунку за формулою (4.27). При спрощених оцінках перевагу слід віддавати значенням, які отримані за формулою, що стоїть у лівій частині відношення (4.27).

Формулу Оделевського (4.28) можна застосувати для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності твердих колоїдних систем, які мають дисперсну фазу у вигляді сферичних частинок (за $\varphi_H < 0,3$) [158]:

$$\frac{\lambda_{к.с.}}{\lambda_{\Pi}} = 1 - \frac{\varphi_H}{\frac{1}{\left[1 - \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_H} \right]} - 1 - \frac{\varphi_H}{3}} \quad (4.28)$$

Дані рівняння також не враховують вплив ступеня дисперсності, зольності, і розподілу за розмірами, ступеня графітації частинок дисперсної фази. Встановлено, що на теплопровідність наповненого полімеру дуже сильний вплив мають внутрішні напруження, що виникають на поверхні розділу фаз полімер – частинки дисперсної фази. Причому, як самі напруження, так і анізотропно перебудована надмолекулярна структура навколо частинок (їх лінійні розміри) залежать від концентрації частинок і зі збільшенням їх напруження мають тенденцію до зниження, що і призводить до зміни теплових властивостей. Так як частка полімеру-матриці, що зазнала впливу внутрішніх частинок дисперсної фази, зростає, то це в кінцевому результаті веде до більшої зміни властивостей твердої колоїдної системи, ніж це описує формула Максвелла-Ейкена.

Недолік всіх перерахованих підходів полягає в тому, що вони не враховують вплив ступеня дисперсності частинок дисперсної фази, тобто вплив їх розмірів і питомої поверхні.

Для опису теплопровідності твердих колоїдних систем, найбільш точною виявилася модель Нільсена [154], яка є модифікацією моделі Кернера для обрахунку модуля пружності полімерних колоїдних систем. Нільсен використав свою модель для опису модуля пружності, в'язкості, а також і теплопровідності полімерної колоїдної системи, так як об'ємна властивість теплопровідності аналогічна в'язкості і модулю пружності відносно впливу дисперсної фази на зміну цих властивостей твердих колоїдних систем. Математично це можна записати так:

$$\frac{\lambda_{\text{к.с.}}}{\lambda_{\text{п}}} = \frac{\mu_{\text{к.с.}}}{\mu_{\text{п}}} = \frac{E_{\text{к.с.}}}{E_{\text{п}}} = \frac{G_{\text{к.с.}}}{G_{\text{п}}} \quad (4.29)$$

Рівняння Нільсена (4.29) для визначення коефіцієнта теплопровідності твердих колоїдних систем буде мати вигляд [154]:

$$\frac{\lambda_{\text{к.с.}}}{\lambda_{\text{п}}} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \varphi_{\text{н}}}{1 - A \cdot \psi \cdot \varphi_{\text{н}}} \quad (4.30)$$

$$\text{де } B = \frac{\frac{\lambda_H}{\lambda_P} - 1}{\frac{\lambda_H}{\lambda_P} + A}; \quad A - \text{ функція геометрії частинок}; \quad \psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m^2} \right) \cdot \varphi_H,$$

де φ_m – максимальна об’ємна частка частинок дисперсної фази під час їх найбільш щільного упакування.

Теоретично для сферичних частинок максимально щільне упакування буде під час гексагонального розташування частинок: $\varphi_m = 0,74$ [154]. Але практично $\varphi_m = 0,637$ під час статистичного щільного упакування, або $\varphi_m = 0,524$ – під час кубічного упакування сферичних частинок [154]. Порівняння вище наведених результатів з експериментальними даними показує, що найбільш достовірний опис структури – щільно упаковані сферичні частинки графіту – відповідає кубічному упакуванню: $\varphi_m = 0,524$. Коефіцієнт A (4.30) враховує форму і розміри частинок дисперсної фази і коефіцієнт Пуассона полімерної матриці, і його величина знаходиться в інтервалі: $0 \leq A < \infty$ [154]. За даними Сіндтстрома і Лі [154] (за $\varphi_m = 0,524$) $A = 3$. Але нами виявлено, що розбіжність Δ між експериментальними і розрахунковими даними ($\varphi_m = 0,524$; $A = 3$) складає 26-51 %. За даними електронних мікроскопічних досліджень необхідно враховувати агрегацію частинок графіту С-1 ($A = 8$), бо вказане розходження змінюється таким чином (для $\varphi_m = 0,524$):

A	3	5	8
Δ , %	26-51	20-38	7-20

тобто зменшується.

Окрім того, з графіка залежності A від L/d [154], де L – довжина агрегованих частинок, а d – їх діаметр, витікають такі дані:

L/d	16	14	10	6	2
A	9	8	5	3	1,58

За даними електронних мікроскопічних досліджень $L/d = 14$, тобто $A = 8$.

Розрахунок коефіцієнта теплопровідності за рівнянням Нільсена (4.30) виконано за наступних параметрів для твердих колоїдних систем на основі полііміду ПМ-69: графіту С-1: $A = 8,0$; $\varphi_m = 0,524$; $\lambda_n = 66$ Вт/м·К; $\lambda_n = 0,33$ Вт/м·К; $B = 0,957$; $\psi_1 = 1,0865$; $\psi_2 = 1,1731$; $\psi_3 = 1,26$; $\psi_4 = 1,346$; $\psi_5 = 1,433$. Тут властивості графітів подані за [172].

Як видно з табл. 4.4, під час зміни об'ємної частки дисперсної фази (графіту С-1) від 0,05 до 0,25 в ароматичному полііміді розбіжність між емпіричними і експериментальними коефіцієнтами теплопровідності складають за рівняннями: Максвелла–Ейкена (4.26) – від 18,52 до 66,15%, Дульнева (4.27) – від 18,52 до 63,02%, Нільсена (4.30) – від 11,11 до 25%, Оделевського (4.28) – від 29,63 до 66,15%. Найменша розбіжність є для рівняння Нільсена. Модель Нільсена найбільш точно відповідає експериментальним даним за об'ємного вмісту дисперсної фази $\varphi_n \leq 0,2$. За $\varphi_n > 0,2$ різниця між експериментальними і розрахунковими даними більш суттєва і при збільшенні вмісту дисперсної фази ця різниця значно зростає. Можливе пояснення цьому в тому, що при більшому вмісті дисперсної фази ($\varphi_n > 0,2$) дуже важко досягнути добре дисперсної однорідної твердої колоїдної системи, а наявність агломератів може вплинути на її теплопровідність.

Висновки до розділу 4

- 1. За результатами дослідження встановлений** взаємозв'язок між розміром частинок дисперсної фази, їх формою та розподілом за розмірами, концентрацією, ступенем графітації, теплопровідністю цих частинок та теплопровідністю твердої колоїдної системи в цілому на основі політетрафлуоретилену і ароматичного поліаміду.
- 2. Теплопровідність полімерних колоїдних систем** у першу чергу визначається середнім розміром сферичних та волоконних частинок дисперсної фази та їх розподілом за розмірами. Чим менший середній розмір та вузький розподіл за розмірами частинок дисперсної фази, тим більша теплопровідність твердої колоїдної системи і тим більша залежність її від вмісту частинок дисперсної фази. За рівних інших параметрів теплопровідність твердої колоїдної

системи визначається теплопровідністю дисперсної фази, а для вуглецевих волокон – ще й ступенем графітації. Для твердих колоїдних систем з дисперсною фазою низької теплопровідності волокниста форма дисперсної фази дає найбільшу теплопровідність колоїдній системі.

3. Вводячи до складу твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69 графіти з різною дисперсністю та зольністю, можна регулювати теплофізичні властивості цих систем.

4. Із зростанням зольності графітової дисперсної фази коефіцієнт теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду ПМ-69 зменшується, а із зростанням дисперсності графітової дисперсної фази – збільшується.

5. Розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними для теплопровідності твердої колоїдної системи на основі термотривкого ароматичного полііміду ПМ-69 та дисперсної фази – колоїдного графіту С-1 за вмістом 5-25 % складають: від 18,52 до 66,15% відповідно до вмісту за рівнянням Максвелла-Ейкена, від 18,52 до 63,02% відповідно за рівнянням Дульнева, від 29,63 до 66,15% відповідно за рівнянням Оделевського та від 11,11 до 25% відповідно за рівнянням Нільсена, що дозволило ствердити: для концентрації дисперсної фази менше 20 % у розрахунках перевагу слід віддати моделі Нільсена.

РОЗДІЛ 5

Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей полімерних композитів зі вмістом багатокomпонентної дисперсної фази

5.1. Вплив складу полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності

5.1.1. Планування експерименту

1. Із застосуванням методів математичного планування експерименту виконано дослідження по виявленню закономірностей зношування зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду (АПА) фенілонС-2 та багатокomпонентної дисперсної фази, яка складалася з вуглецевого волокна, графітованого за температури 2673 К, базальтового волокна і порошку колоїдного графіту С-1 і їх зв'язку з теплофізичними властивостями цієї системи.

2. У проведеному дослідженні функцією відгуку була питома інтенсивність зношування (I_1, I_2, I_3 , де індекси 1, 2, 3 відносяться до першого і другого етапу тертя під час обмеженого мащення та зношування без мащення) зразків твердої колоїдної системи і коефіцієнт теплопровідності ($\lambda_{373}, \lambda_{473}$, де індекси є температурами випробувань) зразків колоїдної системи на основі АПА (фенілон С-2), а незалежними змінними чинниками – вміст графітованого вуглецевого волокна, базальтового волокна і колоїдного графіту С-1. Графітоване і базальтове волокна мали об'ємний гамма-розподіл за довжинами. Зміну теплофізичних властивостей та інтенсивностей зношування вибраних систем представлялося описати інтерполяційними моделями в доволі широкому інтервалі варіювання чинників. Враховуючи дане завдання і випадковість процесів зношування та зміни теплофізичних властивостей, що знаходяться під впливом цілого комплексу змінних чинників дисперсної фази, представлялася нелінійна залежність між параметрами оптимізації і вибраними в експерименті чинниками.

Порівняно з іншими планами більш сильніший критерій оптимальності мають рототабельні плани другого порядку Бокса, особливо корисні та дуже ефективні при кількості чинників, рівних $k = 3$ і більше [217, 228]. Тому, для дослідження дієздатності колоїдної системи в залежності від дисперсної фази використовувалося рототабельне планування другого порядку при $k = 3$. В цьому випадку застосовували матрицю планування, згідно якої загальна кількість дослідів рівна $N = 20$, в тому числі по шість повторних дослідів в центрі («нульовій» ділянці) $n_0 = 6$ та «зірковій» ділянці плану ($n_\alpha = 6$) і вісім дослідів в «ядрі» плану ($n_\gamma = 8$) [164, 228]. Найменування чинників, інтервали і рівні їх варіювання приведені в табл. 5.1, де позначено $C_{\text{ВВ}}$, $C_{\text{Гр}}$, $C_{\text{БВ}}$ – вміст графітованого волокна, колоїдного графіту та базальтового волокна відповідно. За допомогою матриці планування і прийнятих інтервалів та рівнів варіювання чинників побудували робочу матрицю, яку використовували під час проведення експерименту (табл. 5.2). Кількість дослідів плану визначили за формулою:

$$N = n_\gamma + n_\alpha + n_0, \quad (5.1)$$

де $n_\gamma = p^k = 2^k$, $p = 2$ ($x_{iu} = \pm 1$) кількість рівнів;

$$n_\alpha = p \cdot k = 2 \cdot k;$$

$$n_0 = 6 \text{ за [219].}$$

«Зіркове» плече розраховували за формулою:

$$\alpha = p^{k/4} = 2^{k/4} = \sqrt[4]{8} \approx 1,682, \quad (5.2)$$

тоді кількість рівнів у «зірковій» ділянці плану дорівнює 3 ($x_{iu} = \pm 1,682; 0$).

План експерименту (табл. 5.2) задовольняв рототабельним умовам оптимальності [150]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = N\lambda_2, \text{ де } i = 1, 2, 3, \dots, k; \end{array} \right. \quad (5.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 x_{ju}^2 = N\lambda_4, \text{ де } i, j = 1, 2, 3, \dots, k, i \neq j; \end{array} \right. \quad (5.4)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^4 = 3N\lambda_4, \text{ де } i, j = 1, 2, 3, \dots, k, \quad (5.5)$$

де λ_2, λ_4 – деякі довільним чином вибрані сталі, що задовольняють нерівності (умовам невиродженості матриці планування):

$$\lambda_4^* = \frac{\lambda_4}{\lambda_2^2} > \frac{k}{k+2}. \quad (5.6)$$

За [150] практично λ_4^* можна розрахувати так:

$$\lambda_4^* = \frac{k \cdot N}{(k+2)(N-n_0)}. \quad (5.7)$$

Побудувати правильну фігуру рототабельного плану за умов (5.7) можливо лише для $k = 2$ і 4 . Для $k = 3$ з 5 правильних фігур у тривимірному просторі для $N = 20$ точок можливо побудувати план на додекаедрі [150]. Але, незважаючи на те, що вершини цієї фігури плану задовольняють умовам рототабельності (5.3)-(5.5), спостерігається виродження значення λ_4^* , яке дорівнює $0,6$ і нерівність (5.6) перетворюється у рівність (за (5.7) $\lambda_4^* = 0,8571$). Пошук значень λ_2 і λ_4 привів до таких результатів:

$$\lambda_2 = 0,6828, \quad \lambda_4 = 0,4, \quad \text{звідки } \lambda_4^* = 0,8579, \quad \text{що близько до (5.7).}$$

При цьому умови рототабельності (5.3)-(5.5) виконуються:

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = 13,6569; \quad N \lambda_2 = 13,6560 \quad (5.8)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 x_{ju}^2 = 8,0; \quad N \lambda_4 = 8,0 \quad (5.9)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^4 = 24,0; \quad 3N \lambda_4 = 24,0 \quad (5.10)$$

3. В якості математичної моделі прийнято поліном другого порядку, у вигляді:

$$y_u = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2, \quad (5.11)$$

де y_u – значення λ та I , або в канонічній формі:

$$Y - Y_S = B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2, \quad (5.12)$$

де Y_S – координати нового центру; B_{11}, B_{22}, B_{33} – коефіцієнти рівняння (5.11) в канонічній формі (5.12); X_1, X_2, X_3 – нові змінні.

Коефіцієнти регресії з врахуванням [164, 228] визначали за рівняннями:

$$b_0 = \frac{2A}{N} \left[(\lambda_4^*)^2 (k+2) \sum_{u=1}^N y_u - c \cdot \lambda_4^* \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u \right]; \quad (5.13)$$

$$b_i = \frac{c \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u}{N}; \quad (5.14)$$

$$b_{ij} = \frac{c^2}{N \cdot \lambda_4^*} \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u; \quad (5.15)$$

$$b_{ii} = \frac{Ac^2}{N} \left[(k+2)\lambda_4^* - k \right] \cdot \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u + \frac{Ac^2}{N} (1 - \lambda_4^*) \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u - \frac{2Ac}{N} \cdot \lambda_4^* \sum_{u=1}^N y_u, \quad (5.16)$$

де $c = \frac{N}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (5.17)$

$$A = \frac{1}{2\lambda_4^* [(k+2)\lambda_4^* - k]}; \quad (5.18)$$

N – загальна кількість дослідів; u – текучий дослід (точка плану табл.5.2).

4. Дисперсію відновлення визначали за результатами паралельних дослідів в центрі плану. Значущість коефіцієнтів регресії в рівнянні знаходили із врахуванням відомого значення дисперсії відновлення. Для оцінки значущості знайдених коефіцієнтів регресії (з урахуванням [150, 164, 228]) застосовували наступні формули:

$$S^2\{b_0\} = \frac{2A \cdot \lambda_4^* (k+2)}{N} S^2\{y\}; \quad (5.19)$$

$$S^2\{b_i\} = \frac{c S^2\{y\}}{N}; \quad (5.20)$$

$$S^2\{b_{ij}\} = \frac{c^2}{N} S^2\{y\}; \quad (5.21)$$

$$S^2\{b_{ii}\} = \frac{A \cdot c^2 [(k+1)\lambda_4^* - (k-1)]}{N} S^2\{y\}, \quad (5.22)$$

де $S^2\{y\}$ – дисперсія помилки за паралельними спостереженнями в «нульовій» ділянці, яка пов'язана з дисперсією відновлення, при $n = 1$ повторних дослідів в «ядрі» та «зірковій» ділянках плану.

$$S^2\{y\} = \frac{S^2\{y_{uo}\}}{n_0}, \quad (5.23)$$

де $S^2\{y_{uo}\}$ – дисперсія відновлення; n_0 – кількість повторів у «нульовій» ділянці.

Таблиця 5.1

Позначення чинників, рівнів та інтервалів варіювання

Найменування чинника	Вміст графітованого волокна, %	Вміст колоїдного графіту, %	Вміст базальтового волокна, %
натуральне позначення	$C_{ВВ}$	$C_{Гр}$	$C_{БВ}$
кодоване позначення	X_1	X_2	X_3
рівні варіювання			
-1,682	3,41	2,31	4,00
-1,0	9,81	6,50	13,12
0	19,20	12,65	26,50
+1,0	28,59	18,80	39,88
+1,682	34,99	22,99	49,01
інтервал варіювання, e_i	9,39	6,15	13,38

Довірчий інтервал для відповідних коефіцієнтів визначали за [228]:

$$\Delta b = \pm t_{\text{табл.}} \cdot S\{b_i\}, \quad (5.24)$$

де $t_{\text{табл.}}$ – вибрано з розподілу Стюдента [70] для рівня значущості $\alpha = 0,05$ і числа ступенів вільності $f = n_0 - 1 = 5$;

$$S\{b_i\} = +\sqrt{S^2\{b_i\}} \quad (5.25)$$

Порівняння абсолютних величин коефіцієнтів регресії і відповідних довірчих інтервалів показало, що з довірчою вірогідністю $p = 0,95$ можна рахувати значущими частину коефіцієнтів рівняння, яке і перевіряли з β -значущими коефіцієнтами на адекватність за формулою (з врахуванням [228]):

$$S^2_{\text{ад.}} = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 - \sum_{u_0=1}^{n_0} (y_{u_0} - \bar{y}_0)^2}{N - \beta - (n_0 - 1)}, \quad (5.26)$$

Таблиця 5.2

Матриця рототабельного планування другого порядку і робоча
матриця експерименту

Номер дослідку	Матриця планування			Робоча матриця		
	X ₁	X ₂	X ₃	C _{ВВ} , мас. ч.	C _{Гр} , мас. ч.	C _{БВ} , мас. ч.
1	+1	+1	+1	28,59	18,8	39,88
2	+1	+1	-1	28,59	18,8	13,12
3	+1	-1	+1	28,59	6,5	39,88
4	+1	-1	-1	28,59	6,5	13,12
5	-1	+1	+1	9,81	18,8	39,88
6	-1	+1	-1	9,81	18,8	13,12
7	-1	-1	+1	9,81	6,5	39,88
8	-1	-1	-1	9,81	6,5	13,12
9	-1,682	0	0	3,4	12,65	26,5
10	+1,682	0	0	35,0	12,65	26,5
11	0	-1,682	0	19,2	2,3	26,5
12	0	+1,682	0	19,2	2,3	26,5
13	0	0	-1,682	19,2	12,65	4,2
14	0	0	+1,682	19,2	12,65	48,8
15	0	0	0	19,2	12,65	26,5
16	0	0	0	19,2	12,65	26,5
17	0	0	0	19,2	12,65	26,5
18	0	0	0	19,2	12,65	26,5
19	0	0	0	19,2	12,65	26,5
20	0	0	0	19,2	12,65	26,5

де y_u – результати окремих експериментів, включаючи і повтори в «нульовій» точці;

\hat{y}_u – результат розрахований за рівняннями, що перевірялися на адекватність;

u_0 – позначення окремого результату в «нульовій» точці;

\bar{y}_0 – середнє арифметичне всіх результатів в «нульовій» ділянці;

n_0 – кількість дослідів в «нульовій» ділянці ($n_0 = 6$).

Виявилось, що модель другого порядку можна вважати адекватною з 95%-вою довірчою ймовірністю за критерієм Фішера $F_{\text{розр.}} < F_{\text{табл.}}$ [70].

5.1.2. Одержання поліноміальних математичних моделей

1. У результаті реалізації робочої матриці (табл. 5.2) були отримані адекватні рівняння інтенсивності зношування і коефіцієнта теплопровідності від обраних чинників та рівнів їх варіювання, що

дають можливість виявити залежність питомої інтенсивності зношування і коефіцієнта теплопровідності матеріалу від вмісту в ньому графіту, вуглецевого і базальтового волокон.

Інтенсивність зношування для I етапу (шлях тертя $S_1 = 0 \dots 10$ км) під час обмеженого мащення:

$$I_1 = 10^{-7} (3,482 - 0,685x_1 - 0,443x_2x_3 + 0,412x_1^2 - 0,584x_2^2 - 0,718x_3^2). \quad (5.27)$$

Для II етапу (шлях тертя $S_2 = 10 \dots 25$ км) під час обмеженого мащення:

$$I_2 = 10^{-7} (2,122 + 0,685x_3 + 0,329x_1x_2 - 0,488x_1x_3 + 0,226x_1^2 + 0,278x_2^2 - 0,255x_3^2). \quad (5.28)$$

При роботі без мащення:

$$I_3 = 10^{-7} (5,234 - 2,486x_1 + 2,533x_2 + 4,013x_3 + 2,112x_2x_3 + 1,655x_1^2 + 2,733x_2^2 + 3,124x_3^2). \quad (5.29)$$

2. Аналіз рівнянь інтенсивності зношування зразків твердої колоїдної системи в залежності від складу дисперсної фази показує, що в перший період тертя ($0 \dots 10$ км) під час обмеженого мащення найбільший вплив має концентрація вуглецевого волокна (значущий лінійний коефіцієнт при x_1), причому знак « $-$ » при інших членах рівняння говорить про те, що із зростанням вмісту вуглецевого волокна (x_1) зменшується інтенсивність зношування полімерних композитів, тобто зростає зносостійкість зразків матеріалу. Концентрація базальтового волокна і графіту на цьому етапі не впливає на I_1 . Лінійні коефіцієнти x_2 і x_3 незначущі. Під час зростання шляху тертя ($10 \dots 25$ км) закономірності змінюються. Значущий лінійний коефіцієнт при x_3 говорить про те, що чим більший вміст базальтового волокна у твердій колоїдній системі, тим вища інтенсивність зношування (I_2), тобто матеріал має більш абразивні властивості. Аналіз рівняння інтенсивності зношування при терті без мащення (I_3) показує, що за лінійними коефіцієнтами найбільший ефект зменшення інтенсивності дає вміст вуглецевого волокна, збільшує інтенсивність зношування графіт і базальтове волокно, причому останнє в більшій мірі.

3. Для коефіцієнтів теплопровідності отримані наступні рівняння:

$$\lambda_{473} = 0,584 + 0,041x_1 + 0,096x_2 - 0,025x_1x_2 - 0,035x_1x_3 + 0,05x_1^2 + 0,067x_2^2 + 0,054x_3^2; \quad (5.30)$$

$$\lambda_{373} = 0,543 + 0,03x_1 + 0,096x_2 - 0,03x_1x_2 + 0,056x_1^2 + 0,07x_2^2 + 0,061x_3^2; \quad (5.31)$$

Аналіз цих рівнянь показує, що коефіцієнт теплопровідності зростає при збільшенні вмісту вуглецевого волокна і графіту, причому збільшення вмісту дисперсного графіту впливає більше, ніж збільшення вмісту графітованого волокна за будь-якої температури.

4. На основі поліноміальної моделі можна оцінити ступінь впливу кожного з чинників на досліджуваний процес. Значущість лінійних і нелінійних ефектів визначається величиною і знаком відповідного коефіцієнта в рівнянні. Чим більший коефіцієнт за абсолютною величиною, тим більш суттєвий вплив чинника для прийнятих інтервалів варіювання. Слід відмітити, що оцінку впливу того чи іншого чинника за величиною і знаком коефіцієнта математичної моделі можна виявити тільки для лінійного поліноміального рівняння, яке не містить ефектів взаємодії. Для поліноміальних рівнянь, що містять ефекти взаємодій і квадратичні ефекти, вплив будь-якого чинника можна оцінити лише на основі вибірки із багаточинникової моделі тільки тих ефектів, що містять індекси, які відносяться до оцінюючого чинника. Ортогональними інваріантами раціональної функції другого порядку від трьох аргументів є функції J_1^* , J_2^* , J_3^* , K_4^* [192]. Аналіз одержаних рівнянь за допомогою цих інваріантів означення центру фігури та виду поверхні показав, що для поверхонь рівних значень інтенсивностей зношування на першому етапі обмеженого мащення залежність функції відгуку від трьох чинників (x_1 , x_2 , x_3) має вигляд однопорожнинного гіперболоїда ($J_3^* \neq 0$; J_1^* , $J_2^* \leq 0$; $K_4^* > 0$), поверхонь рівних значень інтенсивностей зношування на другому етапі під час обмеженого мащення – двопорожнинного гіперболоїда ($J_3^* \neq 0$; J_2^* , $J_3^* \leq 0$; $K_4^* < 0$), поверхонь рівних значень інтенсивності зношування без мащення та коефіцієнтів теплопровідності за температур 373 і 473К – уявного еліпсоїда ($J_3^* \neq 0$; J_1^* , J_2^* , $J_3^* > 0$; $K_4^* \neq 0$; $K_4^* > 0$).

5. Під час вибору оптимальних параметрів скористалися двовимірними перерізами функцій відгуку (5.11) за фіксованого

значення одного чинника, що дало змогу отримати уявлення про закономірності зміни критерію оптимізації під час варіювання чинників на певному рівні. Для цього, фіксуючи кожен фактор на певному рівні ($x_1 = -1,5; 0; +1,5$), ($x_2 = -1,5; 0; +1,5$), ($x_3 = -1,5; 0; +1,5$); визначаємо координати нового центру $S_1 (X_2, X_3)$, $S_2 (X_1, X_3)$, $S_3 (X_1, X_2)$; кут повороту нових осей координат (α) і перетворюємо отримані рівняння регресії у канонічні у вигляді (5.12). Отримали наступні результати:

- **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на першому**

- **етапі (I₁):**

1) при $X_1 = -1,5$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^0 37'; Y - 5,4365 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8776 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.32)$$

при $X_1 = 0$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^0 37'; Y - 3,4820 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8776 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.33)$$

при $X_1 = +1,5$:

$$S(0; 0); \bar{b} = -36^0 37'; Y - 3,3815 \cdot 10^{-7} = -0,4244 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,8026 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.34)$$

2) при $X_2 = -1,5$:

$$S(0,83; 0,46); \bar{b} = 0^0; Y - 2,0371 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.35)$$

при $X_2 = 0$:

$$S(0,83; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 3,1973 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.36)$$

при $X_2 = +1,5$:

$$S(0,83; -0,46); \bar{b} = 0^0; Y - 2,0371 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,7180 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.37)$$

3) при $X_3 = -1,5$:

$$S(0,83; 0,57); \bar{b} = 0^0; Y - 1,7708 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.38)$$

при $X_3 = 0$:

$$S(0,83; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 3,1973 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.39)$$

при $X_3 = +1,5$:

$$S(0,83; -0,57); \bar{b} = 0^0; Y - 1,7708 \cdot 10^{-7} = 0,4120 \cdot 10^{-7} X_1^2 - 0,5840 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.40)$$

- **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому**

- **етапі (I₂):**

4) при $X_1 = -1,5$:

$$S(0,89; 2,78); \bar{b}=0^0; Y-4,3800 \cdot 10^{-7}=0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2-0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.41)$$

при $X_1 = 0$:

$$S(0; 1,34); \bar{b} = 0^0; Y - 2,3470 \cdot 10^{-7} = 0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2 - 0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.42)$$

при $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,89; -0,09); \bar{b}=0^0; Y-2,4136 \cdot 10^{-7}=0,2780 \cdot 10^{-7} X_2^2-0,2550 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.43)$$

5) при $X_2 = -1,5$:

$$S(1,25; 0,15); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,4893 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.44)$$

при $X_2 = 0$:

$$S(0,71; 0,72); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,3474 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.45)$$

при $X_2 = +1,5$:

$$S(0,18; 1,17); \bar{b}=-22^0 42'; Y-2,2838 \cdot 10^{-7}=0,3280 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,3570 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.46)$$

6) при $X_3 = -1,5$:

$$S(-2,84; 1,68); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y+0,5205 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2+0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.47)$$

при $X_3 = 0$:

$$S(0; 0); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y-2,1220 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.48)$$

при $X_3 = +1,5$:

$$S(2,84; -1,68); \bar{b}=-40^0 29' 30''; Y-1,5345 \cdot 10^{-7}=0,0860 \cdot 10^{-7} X_1^2-0,2280 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.49)$$

• **для інтенсивності зношування без мащення (I_3):**

7) при $X_1 = -1,5$:

$$S(-0,25; -0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-11,2523 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.50)$$

при $X_1 = 0$:

$$S(-0,25; -0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-3,7995 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.51)$$

при $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,25; -0,56); \bar{b}=-38^0 45'; Y-3,7943 \cdot 10^{-7}=1,8552 \cdot 10^{-7} X_2^2+4,0018 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.52)$$

8) при $X_2 = -1,5$:

$$S(0,75; -0,14); \bar{b}=0^0; Y-6,5931 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.53)$$

при $X_2 = 0$:

$$S(0,75; -0,64); \bar{b}=0^0; Y-3,0118 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.54)$$

при $X_2 = +1,5$:

$$S(0,75; -1,15); \bar{b}=0^0; Y-4,3909 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+3,1240 \cdot 10^{-7} X_3^2 \quad (5.55)$$

9) при $X_3 = -1,5$:

$$S(0,75; 0,12); \bar{b}=0^0; Y-8,2731 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.56)$$

при $X_3 = 0$:

$$S(0,75;-0,46); \bar{\sigma}=0^0; Y-3,7136 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.57)$$

при $X_3 = +1,5$:

$$S(0,75;-1,04); \bar{\sigma}=0^0; Y-14,3760 \cdot 10^{-7}=1,6550 \cdot 10^{-7} X_1^2+2,7330 \cdot 10^{-7} X_2^2 \quad (5.58)$$

• для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:

10) при $X_1 = -1,5$:

$$S(-1,00;-0,49); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5557 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.59)$$

при $X_1 = 0$:

$$S(-0,72; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5496 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.60)$$

при $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,45; +0,49); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,7326 = 0,0670 \cdot X_2^2 + 0,0540 \cdot X_3^2 \quad (5.61)$$

11) при $X_2 = -1,5$:

$$S(-0,89;-0,29); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,5560 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.62)$$

при $X_2 = 0$:

$$S(-0,46;-0,15); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,5745 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.63)$$

при $X_2 = +1,5$:

$$S(-0,04;-0,01); \bar{\sigma} = 41^0 44'; Y - 0,8787 = 0,0344 \cdot X_1^2 + 0,0696 \cdot X_3^2 \quad (5.64)$$

12) при $X_3 = -1,5$:

$$S(-1,17;-0,93); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,6060 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.65)$$

при $X_3 = 0$:

$$S(-0,62;-0,83); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,5314 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.66)$$

при $X_3 = +1,5$:

$$S(-0,07;-0,73); \bar{\sigma} = 27^0 52'; Y - 0,6709 = 0,0434 \cdot X_1^2 + 0,0736 \cdot X_2^2 \quad (5.67)$$

• для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:

13) при $X_1 = -1,5$:

$$S(-1,01; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5530 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.68)$$

при $X_1 = 0$:

$$S(-0,69; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5101 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.69)$$

при $X_1 = +1,5$:

$$S(-0,36; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,7047 = 0,0700 \cdot X_2^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.70)$$

14) при $X_2 = -1,5$:

$$S(-0,67; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5314 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.71)$$

при $X_2 = 0$:

$$S(-0,27; 0); \bar{\sigma} = 0^0; Y - 0,5390 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.72)$$

при $X_2 = +1,5$:

$$S(0,13; 0); \bar{b} = 0^0; Y - 0,8435 = 0,0560 \cdot X_1^2 + 0,0610 \cdot X_3^2 \quad (5.73)$$

15) при $X_3 = -1,5$:

$$S(-0,18; -0,67); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,6456 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.74)$$

при $X_3 = 0$:

$$S(-0,19; -0,72); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,5023 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.75)$$

при $X_3 = +1,5$:

$$S(-0,18; -0,67); \bar{b} = 32^0 28'; Y - 0,6456 = 0,0465 \cdot X_1^2 + 0,0796 \cdot X_2^2 \quad (5.76)$$

5.1.3. Аналіз математичних моделей за двовимірними перерізами та інтерпретація результатів

1. На рис. 5.1 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків твердої колоїдної системи під час першого етапу обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.1 а); $C_{БВ} = 19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.1 б); $C_{БВ} = 33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.1 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} (Вт/(м·К)). Як видно з рис. 5.1, мінімальні значення інтенсивності зношування на першому етапі за низького вмісту вуглецевого волокна спостерігаються для мінімального і максимального вмісту графіту і базальтового волокна. Поступове зростання концентрації графіту і базальтового волокна до центру чинникового простору супроводжується зростанням інтенсивності зношування. Під час наступного зростання вмісту графіту і базальтового волокна до максимальних значень спостерігається зменшення інтенсивності зношування. Тобто, на інтенсивність зношування впливає взаємодія концентрацій графіту і базальтового волокна. Під час зростання концентрації вуглецевого волокна до 33,29% з'являється втрата впливу змін вмісту графіту, яка не залежить від вмісту базальтового волокна. Під час збільшення вмісту вуглецевого волокна спостерігається зменшення інтенсивності

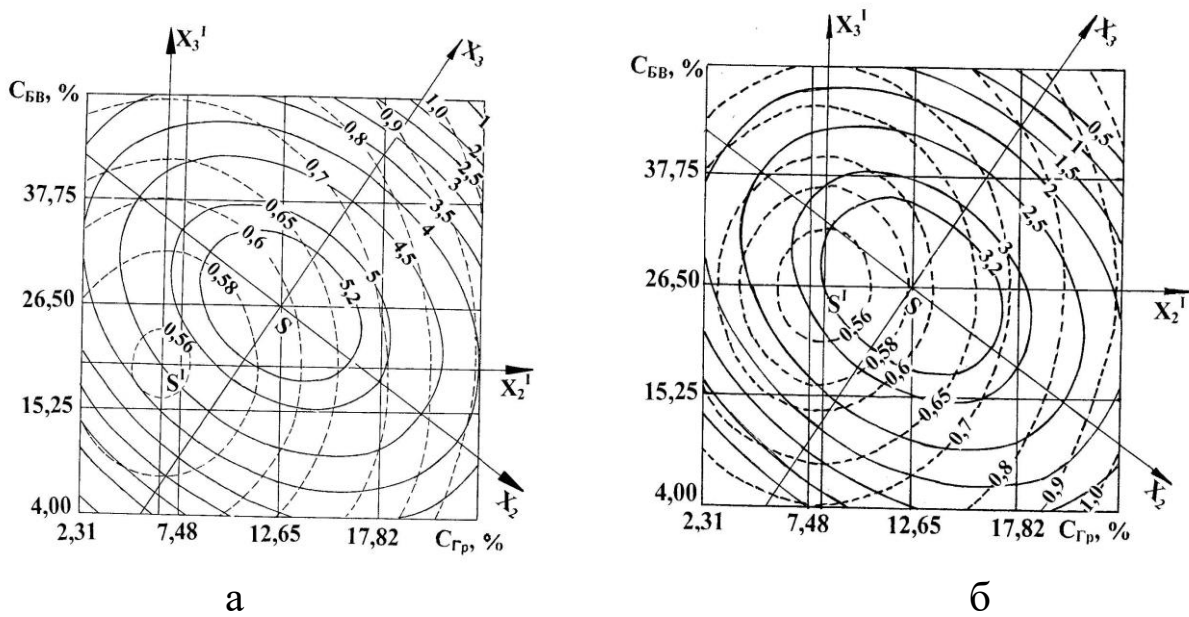
зношування, при цьому характер залежності не змінюється, центр нових координат не зміщується.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності спостерігаються за вмісту графіту в межах 4-8 % і базальтового волокна в межах 17-23 %. Лінії рівних значень теплопровідності спостерігаються в широкому інтервалі концентрацій базальтового волокна, тому теплопровідність у даному випадку залежить від концентрації графіту і не залежить від концентрації базальтового волокна. Чим більший вміст графіту, тим вищий коефіцієнт теплопровідності. Під час збільшення концентрації вуглецевого волокна спостерігається зміщення нового центру координат у бік вищої концентрації базальтового волокна, за незмінного вмісту графіту. Чим вищий вміст вуглецевого волокна, тим більший коефіцієнт теплопровідності.

2. На рис. 5.2 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку [інтенсивності зношування зразків на другому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473})] від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.2 а), $C_{БВ} = 19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.2 б), $C_{БВ} = 33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.2 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

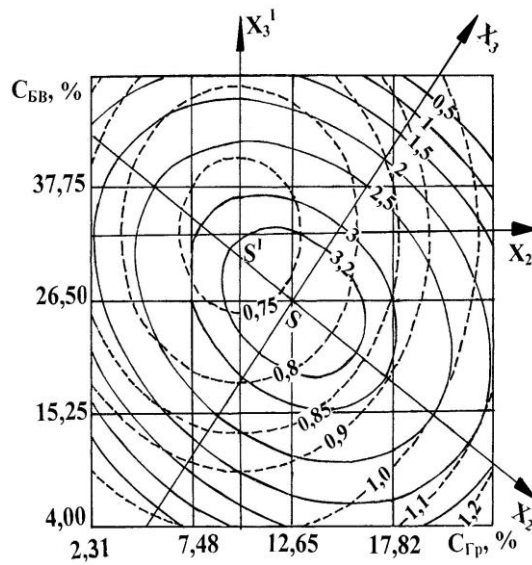
Як видно з рис. 5.2, мінімальні значення інтенсивності зношування на другому етапі від час обмеженого мащення (I_2) характерні для всієї ділянки чинникового простору вмісту графіту і для твердих колоїдних систем з низьким вмістом базальтового волокна (4-20%). Максимальні значення I_2 характерні для мінімального вмісту графіту та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна (більше 26 %). Із зростанням вмісту базальтового волокна спостерігається значне зростання I_2 незалежно від концентрації графіту. Під час поступового збільшення концентрації вуглецевого волокна (рис. 5.2 б) максимальні значення

I_2 спостерігаються вже за мінімального і максимального вмісті графіту та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна.



а

б



в

Рис. 5.1. Двовимірні перерізи функцій відгуку (інтенсивності зношування під час першого етапу $S_1 = 0 \dots 10$ км за обмеженого мащення I_1 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К λ_{473} (крисковані лінії) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.1 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.1 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.1 в).

Під час наступного збільшення концентрації вуглецевого волокна (рис. 5.2 в) мінімальні значення I_2 спостерігаються для низького вмісту графіту з низьким та високим вмістом базальтового волокна. Максимальні значення I_2 характерні для високого вмісту графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Під час зростання вмісту вуглецевого волокна спостерігається зміщення нового центру координат у факторний простір. Для коефіцієнта теплопровідності мінімальні його значення спостерігаються для твердих колоїдних систем з низьким вмістом графіту (4-8%) та вмістом базальтового волокна 16-24%. При цьому теплопровідність залежить від вмісту графіту і не залежить від вмісту базальтового волокна. Чим більший вміст графіту, тим вищий коефіцієнт теплопровідності. Збільшення вмісту вуглецевого волокна приводить до зміщення нового центру координат в сторону вищих значень вмісту базальтового волокна.

3. На рис. 5.3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування зразків колоїдної системи на третьому етапі під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.3 а), $C_{БВ} = 19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.3 б), $C_{БВ} = 33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.3 в). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 (10^7 [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{373} [Вт/(м·К)].

Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування під час тертя без мащення за мінімального вмісту вуглецевого волокна буде спостерігатися за вмістом графіту в межах 7-14% та за вмістом базальтового волокна в межах 14-26%. При низькому та високому вмісті базальтового волокна спостерігається різке зростання I_3 , яке не залежить від вмісту графіту. Значення I_3 за мінімального вмісту вуглецевого волокна набагато вищі, ніж за максимального.

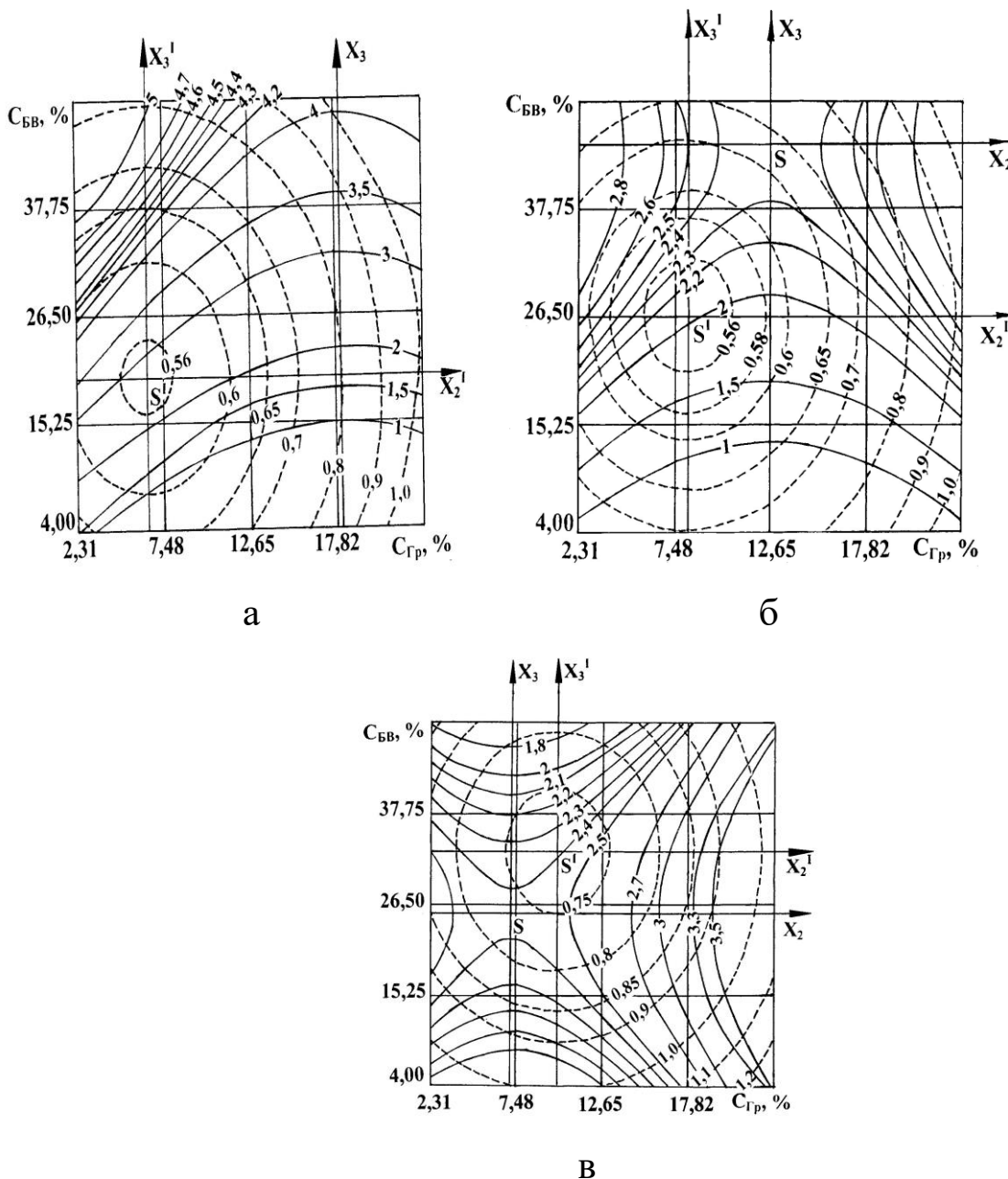
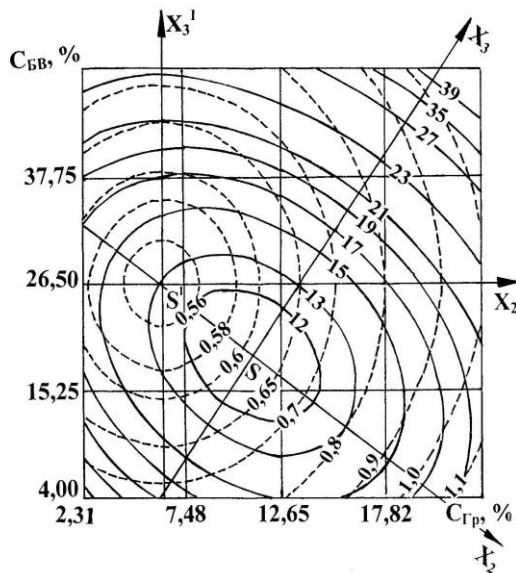
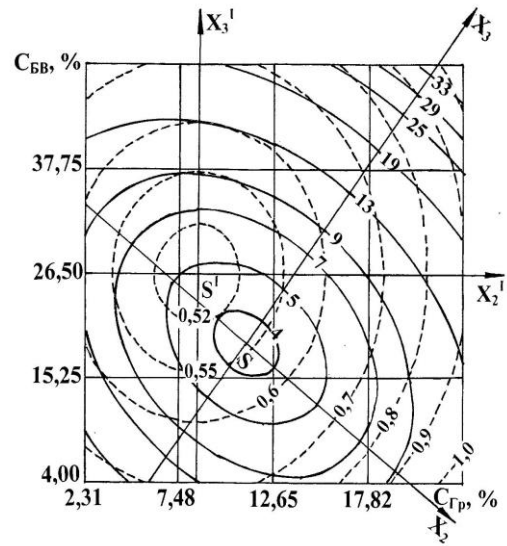


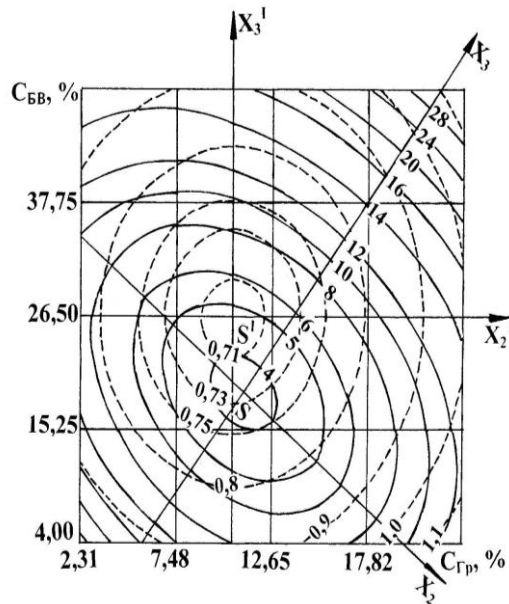
Рис. 5.2. Двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування під час другого етапу $S_2 = 10 \dots 25$ км під час обмеженого мащення I_2 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К (λ_{473}) (кришковані лінії) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.2 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.2 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.2 в).



а



б



в

Рис. 5.3. Двовимірні перерізи функцій відгуку інтенсивності зношування під час тертя без мащення I_3 (суцільні лінії) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К (крисковані лінії) від вмісту графіту $C_{Гр}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ} = 5,12\%$ ($x_1 = -1,5$) (рис. 5.3 а), $19,20\%$ ($x_1 = 0$) (рис. 5.3 б), $33,29\%$ ($x_1 = +1,5$) (рис. 5.3 в).

Із зростанням вмісту вуглецевого волокна I_3 зменшується, характер її залежності не змінюється і координати нового центру незмінні. Для теплопровідності за температури 373 К мінімальні її значення за низького вмісту вуглецевого волокна спостерігаються для

твердих колоїдних систем, що містять 4-9% графіту і 23-30% базальтового волокна. За даної температури коефіцієнт теплопровідності залежить від вмісту графіту і не залежить від вмісту базальтового волокна. Чим більший вміст графіту, тим вища теплопровідність твердої колоїдної системи. Під час зростання вмісту вуглецевого волокна характер залежності не змінюється, коефіцієнт теплопровідності зростає і зона його мінімальних значень зміщується в сторону більшого вмісту графіту. Із порівняння рис. 5.3 з рис. 5.1 і 5.2, видно, що інтенсивність зношування під час тертя без мащення набагато вища, ніж інтенсивності зношування на першому і другому етапах під час обмеженого мащення.

4. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що майже всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі. Виняток становить тільки інтенсивність зношування під час тертя на другому етапі I_2 під час обмеженого мащення за мінімального вмісту вуглецевого волокна ($x_1 = -1,5$), для якої оптимум знаходиться далеко за межами чинникового простору.

Так, для інтенсивності зношування за обмеженого мащення і без мащення визначальною є структура твердої колоїдної системи і важливий вплив має вміст всіх трьох компонентів дисперсної фази, тоді як для коефіцієнтів теплопровідності важливу роль відіграє вміст вуглецевого волокна і графіту, а роль базальтового волокна незначна. Це дає можливість зробити висновки про оптимальний склад дисперсної фази твердої колоїдної системи:

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на першому етапі тертя (I_1):**

$C_{extr(BB)}=27,00\%$; $C_{extr(Гр.)}=12,65\%$; $C_{extr(BB)}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи % (об.):

$C_{АПА}=44,31\%$; $C_{BB}=26,32\%$; $C_{Гр}=21,14\%$; $C_{BB}=8,23\%$;

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому етапі тертя (I_2):**

$C_{\text{extr (BB)}} = 27,70\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}} = 9,35\%$; $C_{\text{extr (БВ)}} = 32,88\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{\text{АПА}} = 41,36\%$; $C_{\text{ВВ}} = 28,36\%$; $C_{\text{Гр}} = 7,83\%$; $C_{\text{БВ}} = 22,45\%$;

▪ **для інтенсивності зношування без мащення (I_3):**

$C_{\text{extr (BB)}} = 26,25\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}} = 11,13\%$; $C_{\text{extr (БВ)}} = 19,02\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{\text{АПА}} = 54,95\%$; $C_{\text{ВВ}} = 24,62\%$; $C_{\text{Гр}} = 8,54\%$; $C_{\text{БВ}} = 11,89\%$;

▪ **для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:**

$C_{\text{extr (BB)}} = 12,61\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}} = 7,44\%$; $C_{\text{extr (БВ)}} = 23,46\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{\text{АПА}} = 68,84\%$; $C_{\text{ВВ}} = 11,45\%$; $C_{\text{Гр}} = 5,52\%$; $C_{\text{БВ}} = 14,19\%$;

▪ **для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:**

$C_{\text{extr (BB)}} = 14,70\%$; $C_{\text{extr (Гр.)}} = 7,80\%$; $C_{\text{extr (БВ)}} = 26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{\text{АПА}} = 63,13\%$; $C_{\text{ВВ}} = 14,11\%$; $C_{\text{Гр}} = 5,83\%$; $C_{\text{БВ}} = 16,93\%$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для інтенсивності зношування, привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}} = 26,98\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр.)}} = 11,04\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}} = 26,17\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1 = 3,1538 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2 = 2,2172 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3 = 3,7444 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для коефіцієнта теплопровідності привів до таких результатів:

$\bar{C}_{\text{extr (BB)}} = 13,66\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр.)}} = 7,62\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}} = 24,98\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $\lambda_{473} = 0,5945 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373} = 0,4994 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

5. На рис. 5.4 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків на першому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за

температури 473К (λ_{473}) – від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$) (рис. 5.4 а), $C_{Гр} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.4 б), $C_{Гр} = 21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (рис. 5.4 в).

Як видно з рис. 5.4, мінімальні значення інтенсивності зношування на першому етапі тертя за низького вмісту графіту спостерігаються для широкої ділянки вмісту вуглецевого волокна, причому у міру зменшення значень I_1 , ділянка чинникового простору вмісту вуглецевого волокна значно зменшується, та при низькому і високому вмісті базальтового волокна. Максимальні значення I_1 спостерігаються на широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна за низького вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту графіту (рис. 5.4 б) приводить до незначного збільшення значень функції відгуку, а потім до їх зменшення (рис. 5.4 в). Для I_1 під час збільшення вмісту графіту координати нового центру практично залишаються незмінними.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності за температури 473К і мінімального вмісту графіту спостерігаються для твердих колоїдних систем з вмістом вуглецевого волокна в межах 7-13% і базальтового волокна в межах 18-26%. Максимальні значення коефіцієнта теплопровідності характерні для твердих колоїдних систем з високим вмістом вуглецевого і базальтового волокна.

Із зростанням вмісту вуглецевого волокна спостерігається зростання λ_{473} , яке не залежить від вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту графіту характер залежності залишається незмінним, новий початок координат незначно зміщується у бік вищих значень вмісту вуглецевого і базальтового волокна. Значення λ_{473} за мінімального вмісту графіту менші, ніж за максимального.

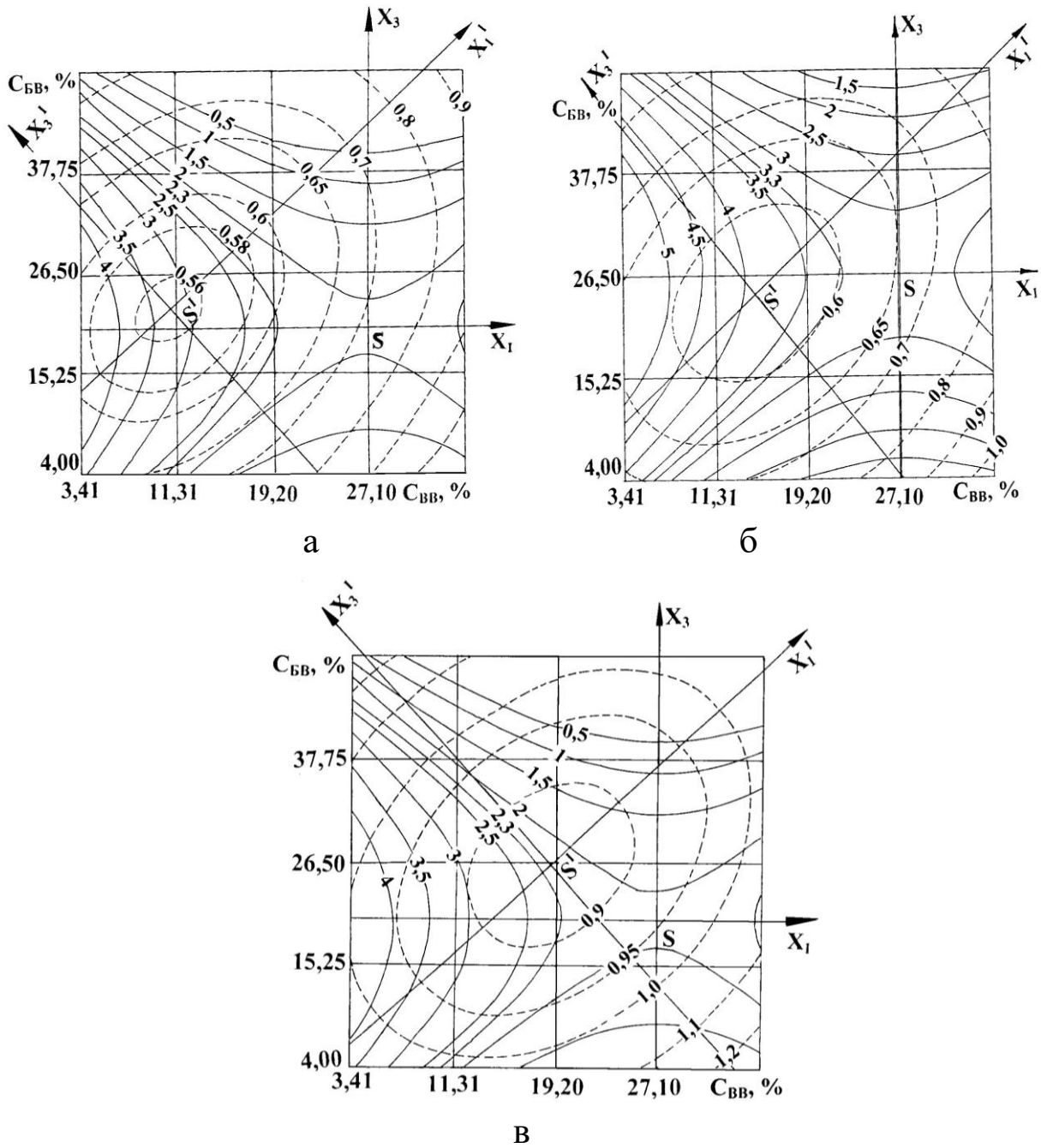
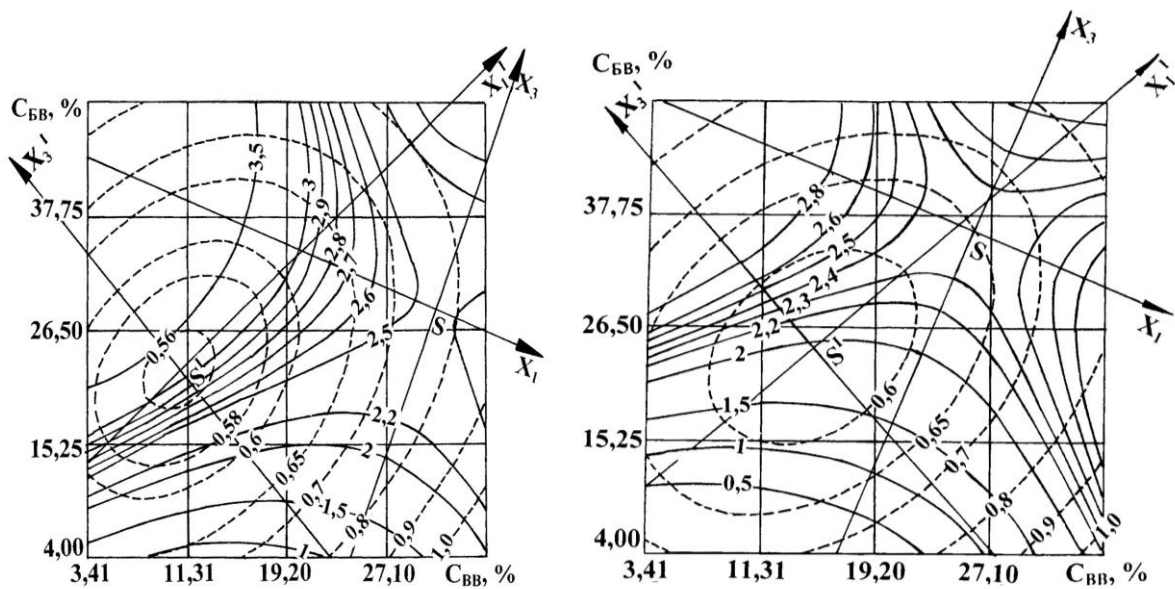


Рис. 5.4. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого $C_{БВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473K , суцільні – інтенсивність зношування під час першого етапу тертя ($S_1 = 0 \dots 10$ км) за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

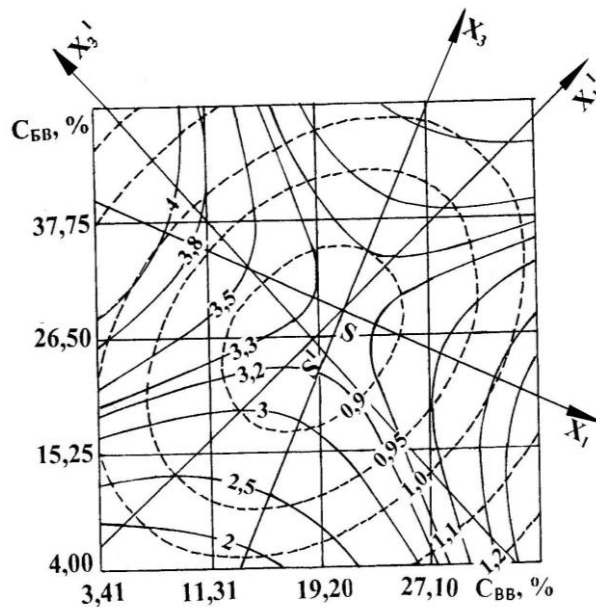
6. На рис. 5.5 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків на другому етапі тертя під час обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473К (λ_{473}) – від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$) (рис. 5.5 а), $C_{Гр} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.5 б), $C_{Гр} = 21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (рис. 5.5 в). Як видно з рис. 5.5, мінімальні значення інтенсивності зношування під час другого етапу обмеженого мащення (I_2) характерні для низького вмісту базальтового волокна систем в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Максимальні значення I_2 характерні для твердих колоїдних систем з низьким вмістом вуглецевого волокна (до 15%) у широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту базальтового волокна та із зменшенням вмісту вуглецевого волокна I_2 зростає. Під час зростання вмісту графіту, максимальні значення I_2 спостерігаються уже за мінімального і максимального вмісту вуглецевого волокна та для широкої ділянки чинникового простору вмісту базальтового волокна. Мінімальні значення I_2 спостерігаються для твердих колоїдних систем з низьким та високим вмістом базальтового волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту графіту до 12,65% приводить до зменшення I_2 , а наступне зростання до 21,88% приводить до збільшення I_2 у декілька разів, тому інтенсивність зношування за низького вмісту графіту буде менша, ніж за високого. Під час зростання вмісту графіту спостерігається незначне зміщення нового центру координат у чинниковому просторі.

Для коефіцієнта теплопровідності мінімальні значення спостерігаються для систем з низьким вмістом вуглецевого волокна (7-13%) та з вмістом базальтового волокна 18-26%. Теплопровідність в даному випадку залежить від концентрації вуглецевого волокна і не залежить від концентрації базальтового волокна. Чим більший вміст вуглецевого волокна, тим вищий коефіцієнт теплопровідності.



а

б



в

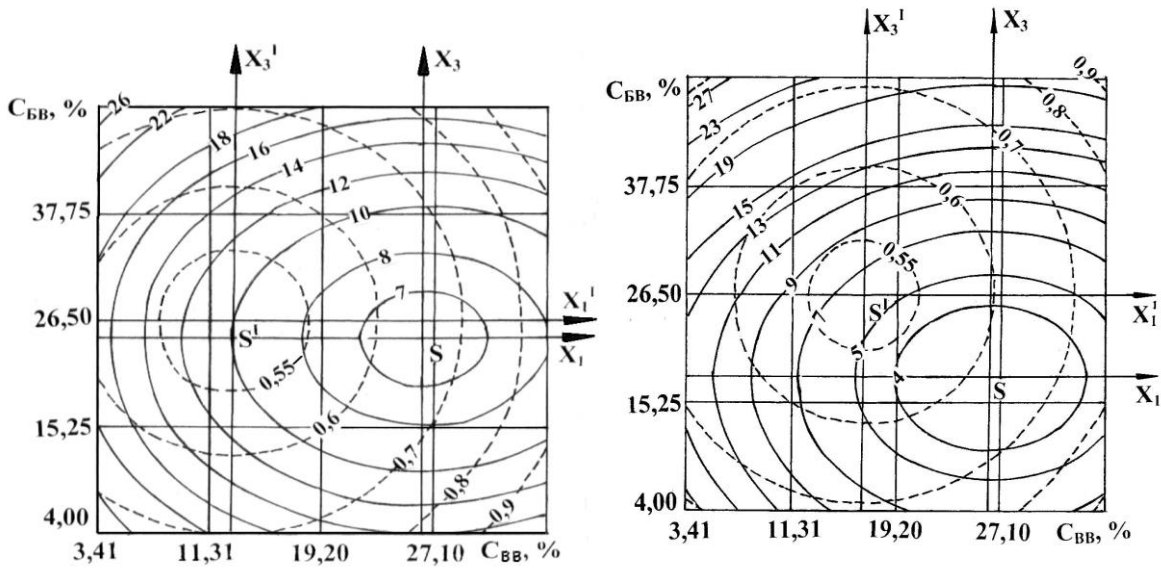
Рис. 5.5. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473 К, суцільні – інтенсивність зношування під час другого етапу ($S_2 = 10...25$ км) за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

Збільшення вмісту графіту приводить до зміщення нового центру координат в сторону високих значень вмісту базальтового і вуглецевого волокон.

7. На рис. 5.6 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) – від вмісту вуглецевого $C_{ВВ}$ (%) та базальтового волокна $C_{БВ}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{Гр} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$) (рис. 5.6 а), $C_{Гр} = 12,65\%$ ($x_2 = 0$) (рис. 5.6 б), $C_{Гр} = 21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (рис. 5.6 в). Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування без мащення за мінімального вмісту графіту буде спостерігатися за вмісту вуглецевого волокна в межах 22-30% та за вмісту базальтового волокна в межах 20-28%. Максимальні значення I_3 характерні для низького і високого вмісту базальтового волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Для низького вмісту вуглецевого волокна у твердій колоїдній системі, лінії рівних значень I_3 знаходяться в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Із зростанням вмісту графіту значення I_3 практично не змінюються, характер її залежності не змінюється і нове начало координат зміщується в сторону менших значень вмісту базальтового волокна за незмінного вмісту вуглецевого волокна. За максимального вмісту графіту (рис. 5.6 в) мінімальні значення I_3 характерні для низького вмісту базальтового волокна (5-16%) у твердій колоїдній системі. Чим більший вміст базальтового волокна і чим менший вміст вуглецевого волокна, тим більша інтенсивність зношування I_3 .

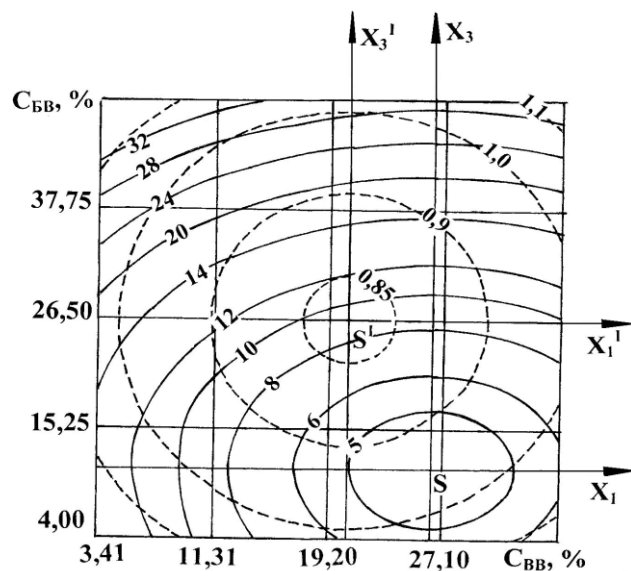
Для теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) мінімальні значення за низького вмісту графіту спостерігаються для систем, що містять 8-18% вуглецевого волокна і 19-32% базальтового волокна. Під час зростання вмісту графіту збільшуються значення коефіцієнта теплопровідності, характер залежності не змінюється. Збільшення вмісту графіту від 3,43 до 12,65% зміщує новий початок координат в

сторону більшого вмісту вуглецевого волокна при незмінному вмісті базальтового волокна.



а

б



в

Рис. 5.6. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого $C_{\text{БВ}}$ (%) та базальтового волокна $C_{\text{БВ}}$ (%) за фіксованого значення вмісту графіту $C_{\text{Гр}} = 3,43\%$ ($x_2 = -1,5$), $12,65\%$ ($x_2 = 0$), $21,88\%$ ($x_2 = +1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 373 К, суцільні – інтенсивність зношування без мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{373} [Вт/(м·К)].

Для твердих колоїдних систем з високим вмістом ВВ максимальні значення коефіцієнта теплопровідності спостерігаються за мінімального і максимального вмісту базальтового волокна. Наступне зростання вмісту графіту до 21,88% приводить до зростання теплопровідності і значного зменшення ділянки оптимуму. Для низького і високого вмісту базальтового волокна у системі, λ_{373} не залежить від вмісту ВВ.

Для твердих колоїдних систем з низьким вмістом вуглецевого волокна лінії рівних значень теплопровідності знаходяться в широкій ділянці чинникового простору вмісту базальтового волокна. Для обох функцій відгуку (I_3 та λ_{373}) мінімальні значення будуть характерні для низького вмісту графіту. Порівнюючи рис. 5.6 з рис. 5.4 і 5.5, видно, що інтенсивність зношування під час тертя без мащення I_3 набагато вища, ніж інтенсивність зношування на першому I_1 і другому I_2 етапах тертя за обмеженого мащення. Найбільший коефіцієнт теплопровідності має тверда колоїдна система, що містить максимальний вміст графіту, найменший – мінімальний, що відповідає теорії, так як відомо, що коефіцієнт теплопровідності графіту вищий і становить 66 Вт/(м·К), ніж вуглецевого волокна (54 Вт/(м·К)), і тим більше, ніж базальтового волокна. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі.

8. На рис. 5.7 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків на першому етапі тертя за обмеженого мащення (I_1) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473К (λ_{473}) – від вмісту вуглецевого волокна $C_{ВВ}$ (%) та графіту $C_{Гр}$ (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{ВВ}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$) (рис. 5.7 а), $C_{ВВ}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.7 б), $C_{ВВ}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.7 в). Як видно з рис. 5.7, мінімальні значення інтенсивності зношування на першому етапі обмеженого мащення за низького вмісту базальтового волокна спостерігаються для максимального вмісту графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна, причому у міру зменшення

значень I_1 , ділянка чинникового простору вмісту вуглецевого волокна значно зменшується. Максимальні значення I_1 спостерігаються на широкій ділянці чинникового простору вмісту графіту за низького вмісту вуглецевого волокна. Поступове зростання вмісту базальтового волокна (рис. 5.7 б) приводить до збільшення значень функції відгуку. Мінімальні значення I_1 спостерігаються за мінімального і максимального вмістів графіту в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна. Наступне збільшення вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57% (рис. 5.7 в) приводить до зменшення значень I_1 . Для I_1 під час збільшення вмісту базальтового волокна координати нового центру практично залишаються незмінними.

Мінімальні значення коефіцієнта теплопровідності за температури 473К (λ_{473}) і мінімального вмісту базальтового волокна спостерігаються для низького вмісту вуглецевого волокна і графіту. Максимальні значення коефіцієнта теплопровідності характерні для високого вмісту вуглецевих компонентів дисперсної фази, тобто із зростанням вмісту вуглецевого волокна і графіту, теплопровідність зростає. Поступове збільшення вмісту базальтового волокна приводить спочатку до зменшення значень функції відгуку, а потім до їх збільшення. Це вказує на те, що великий вплив на теплопровідність має взаємодія двох концентраційних чинників. Під час зростання вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57% (рис. 5.7 в) спостерігається збільшення теплопровідності із зростанням вмісту графіту. Для високого вмісту графіту у колоїдній системі, λ_{473} не залежить від вмісту вуглецевого волокна. Під час зростання вмісту базальтового волокна ділянка мінімальних значень теплопровідності зміщується у бік вищих значень вмісту вуглецевого волокна і графіту.

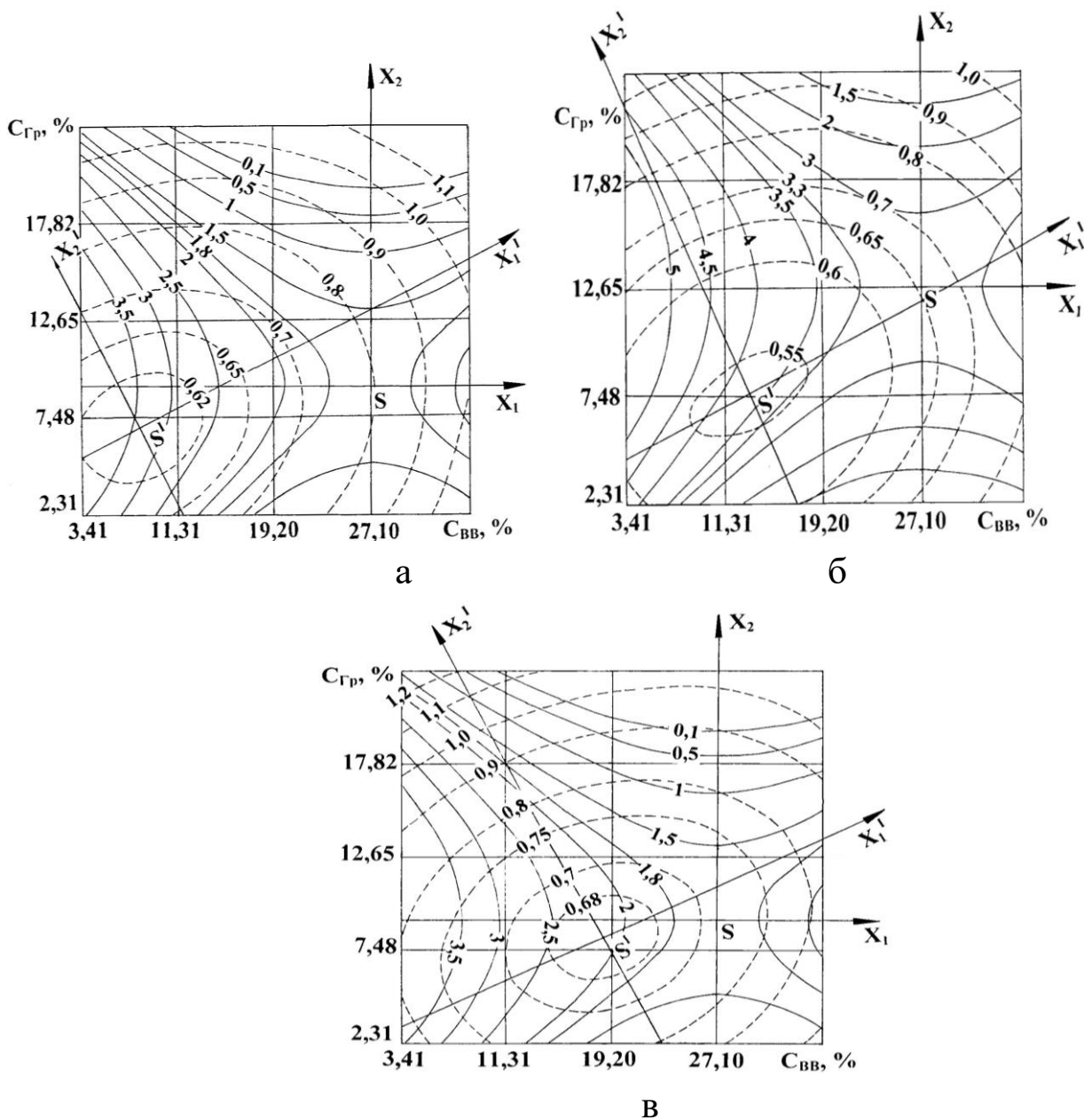


Рис. 5.7. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого волокна C_{BB} (%) та графіту C_{GP} (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{BB}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473 К, суцільні – інтенсивність зношування під час першого етапу тертя $S_1=0\dots 10$ км за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_1 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

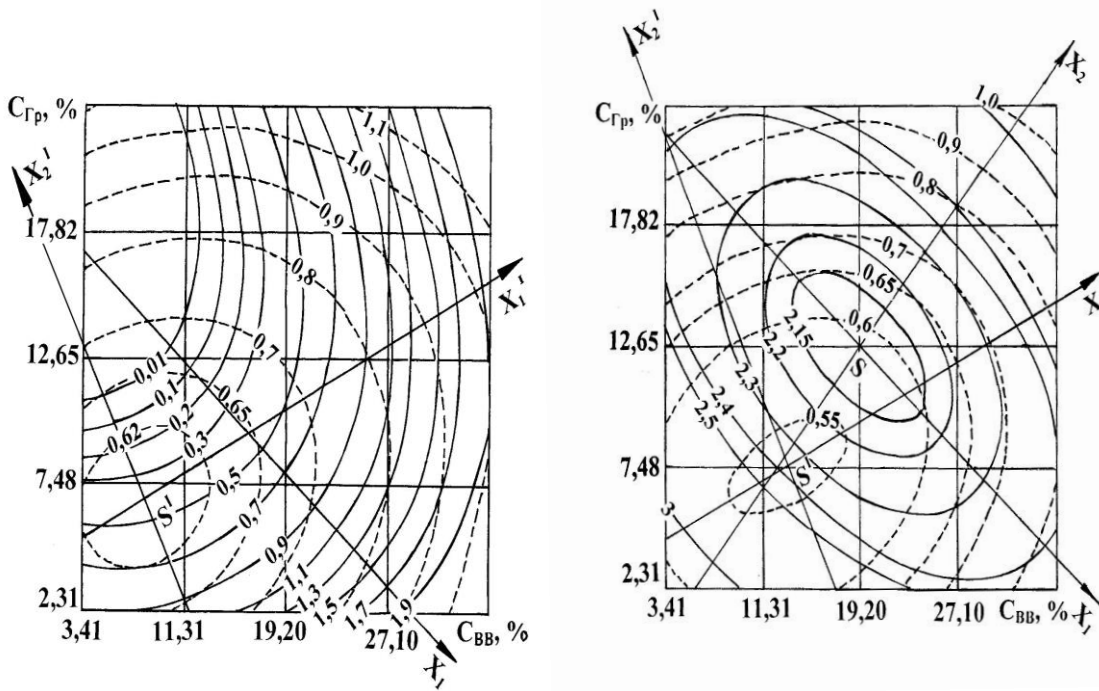
9. На рис. 5.8 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків на другому етапі обмеженого мащення (I_2) та коефіцієнта теплопровідності за температури 473К

(λ_{473}) від вмісту вуглецевого волокна $C_{\text{ВВ}}$ (%) та графіту $C_{\text{Гр}}$ (%) за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{\text{БВ}}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$) (рис. 5.8 а), $C_{\text{БВ}}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.8 б), $C_{\text{БВ}}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.8 в). Як видно з рис. 5.8, мінімальні значення інтенсивності зношування на другому етапі обмеженого мащення (I_2) спостерігаються для твердих колоїдних систем з низьким вмістом вуглецевого волокна в широкій ділянці чинникового простору вмісту графіту. Максимальні значення I_2 характерні для високого вмісту вуглецевого волокна у системі з низьким і високим вмістом графіту. Із зростанням вмісту графіту, I_2 зменшується. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна, I_2 зростає, незалежно від вмісту графіту.

Поступове зростання вмісту базальтового волокна від 6,43 до 26,50% (рис. 5.8 б) приводить до того, що спостерігається різке зростання I_2 за низького і високого вмісту графіту.

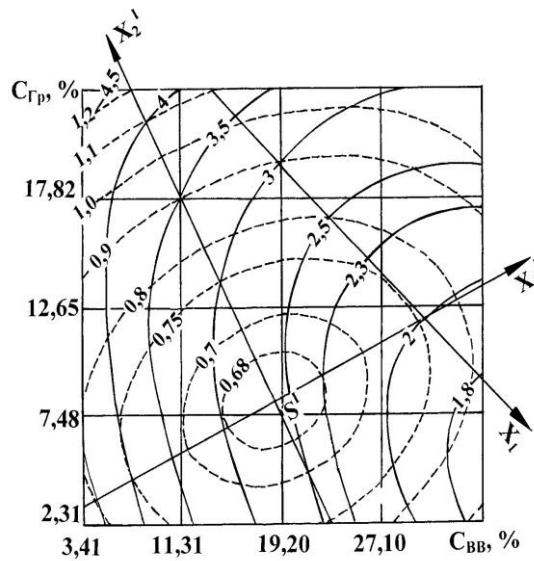
Наступне зростання вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57% (рис. 5.8 в) приводить до того, що із збільшенням вмісту вуглецевого волокна I_2 зменшується, незалежно від вмісту графіту. Зростання вмісту базальтового волокна приводить до значного збільшення значень інтенсивності зношування. За мінімального і максимального вмісту базальтового волокна нове начало координат знаходиться за межами ділянки чинникового простору.

10. На рис. 5.9 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування зразків під час тертя без мащення (I_3) та коефіцієнта теплопровідності – за температури 373К (λ_{373}) від вмісту вуглецевого волокна $C_{\text{ВВ}}(\%)$ та графіту $C_{\text{Гр}}(\%)$ за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{\text{БВ}}=6,43\%$ ($x_3 = -1,5$) (рис. 5.9 а), $C_{\text{БВ}}=26,50\%$ ($x_3=0$) (рис. 5.9 б), $C_{\text{БВ}}=46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (рис. 5.9 в). Аналіз цих результатів показує, що мінімальна інтенсивність зношування без мащення I_3 за мінімального вмісту базальтового волокна спостерігається за вмісту вуглецевого волокна в межах 20-31% та за вмісту графіту в межах 9-16%. Максимальні значення I_3 характерні для низького і високого вмісту графіту у системі в широкій ділянці чинникового простору вмісту вуглецевого волокна.



а

б



в

Рис. 5.8. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого $C_{\text{БВ}}(\%)$ та графіту $C_{\text{Гр}}(\%)$ за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{\text{БВ}}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 473K, суцільні – інтенсивність зношування під час другого етапу тертя $S_2=10\dots 25$ км за обмеженого мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_2 (10^{-7} [мм³/(Н·м)]) та коефіцієнта теплопровідності λ_{473} [Вт/(м·К)].

Поступове зростання вмісту базальтового волокна приводить спочатку до зменшення значень I_3 (рис. 5.9 б), а потім – до різкого зростання.

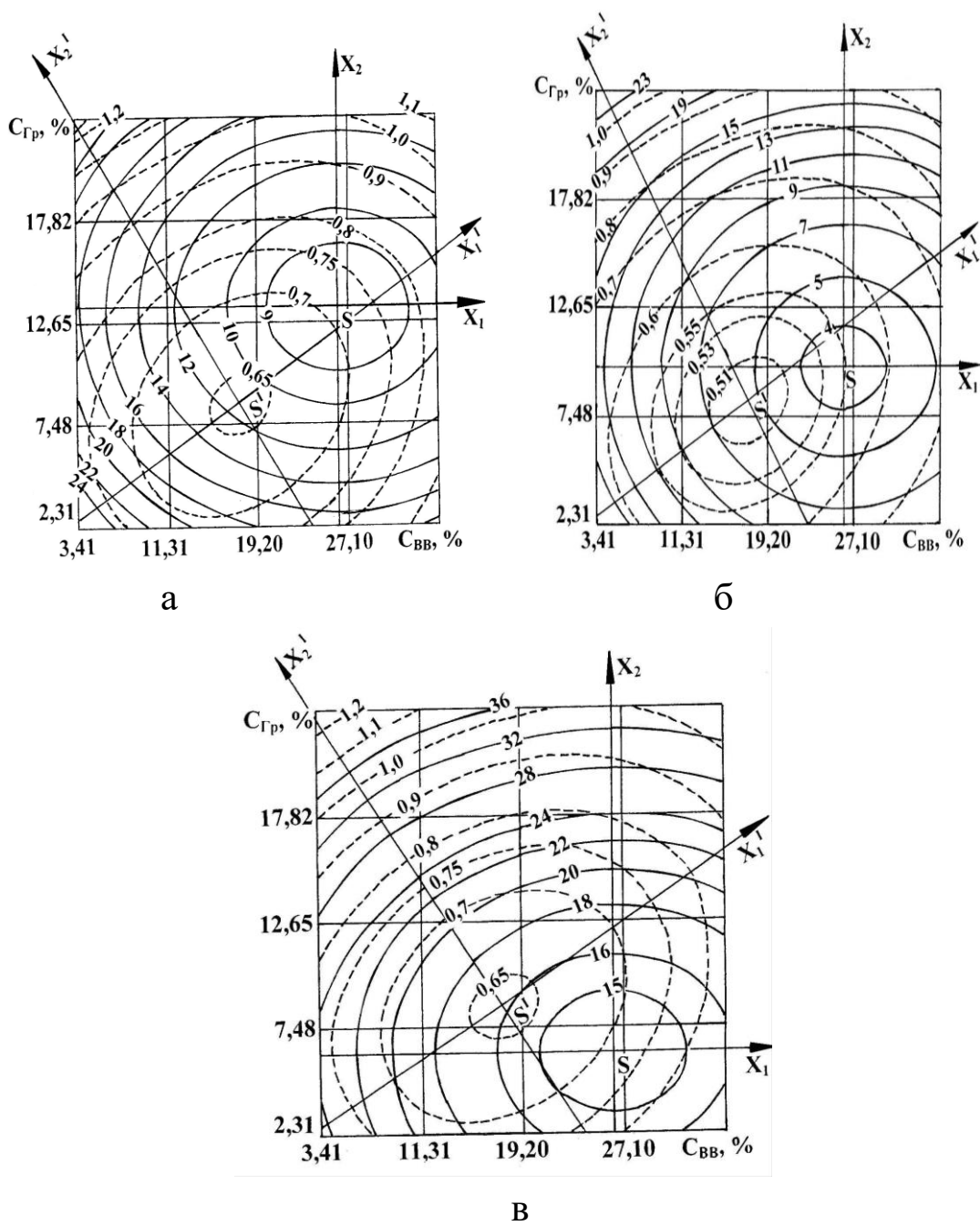


Рис. 5.9. Двовимірні перерізи функцій відгуку – інтенсивності зношування та коефіцієнта теплопровідності – від вмісту вуглецевого волокна $C_{БВ}(\%)$ та графіту $C_{Гр}(\%)$ за фіксованого значення вмісту базальтового волокна $C_{БВ}=6,43\%$ ($x_3=-1,5$), $26,50\%$ ($x_3=0$), $46,57\%$ ($x_3=+1,5$) (крисковані лінії – коефіцієнт теплопровідності за температури 373 К, суцільні – інтенсивність зношування без мащення). На кривих рівних значень функції відгуку приведені величини інтенсивності зношування I_3 ($10^{-7}[\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})]$) та коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{373} [\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})]$.

За максимального вмісту базальтового волокна (рис. 5.9 в), мінімальні значення I_3 спостерігаються для низького вмісту графіту у твердій колоїдній системі. Чим більший вміст графіту і чим менший вміст вуглецевого волокна, тим більша інтенсивність зношування I_3 . Із зростанням вмісту базальтового волокна характер залежностей практично не змінюється, координати нового центру зміщуються в сторону меншого вмісту графіту, за незмінного вмісту вуглецевого волокна. Для теплопровідності за температури 373К (λ_{373}) мінімальні значення спостерігаються за низького вмісту базальтового волокна у твердій колоїдній системі, що містить 15-20% вуглецевого волокна і 7-10% графіту. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна і графіту теплопровідність збільшується.

Максимальні значення теплопровідності характерні для високого вмісту графіту у колоїдних системах з низьким та високим вмістом вуглецевого волокна. Під час збільшення вмісту базальтового волокна від 6,43 до 26,50% значення λ_{373} зменшуються і ділянка мінімальних значень розширюється. За наступного збільшення вмісту базальтового волокна від 26,50 до 46,57%, залежність теплопровідності від концентраційних чинників дуже близька до залежності за мінімального вмісту базальтового волокна (порівняти рис. 5.9 а і 5.9 в). Із зростанням вмісту базальтового волокна характер залежності не змінюється, координати нового центру залишаються незмінними. Із порівняння рис. 5.9 з рис. 5.7 і 5.8, видно, що інтенсивність зношування під час тертя без мащення I_3 набагато вища, ніж інтенсивність зношування на першому I_1 і другому I_2 етапах тертя за обмеженого мащення. Теплопровідність не залежить від вмісту базальтового волокна.

11. Розрахунок точок екстремуму для одержаних функцій відгуку показав, що майже всі оптимуми знаходяться у чинниковому просторі. Виняток становить тільки інтенсивність зношування на другому етапі I_2 під час обмеженого мащення за мінімального і максимального вмісту базальтового волокна ($x_3 = \pm 1,5$), для якої оптимуми знаходяться далеко за межами чинникового простору. Крім

того, екстремальні точки збігаються з точками оптимуму, одержаними під час побудови двовимірних перерізів за фіксованих значень різних чинників. Так, для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення і без мащення визначальною є структура твердої колоїдної системи і важливий вплив має вміст всіх трьох дисперсних фаз, тоді як для коефіцієнтів теплопровідності важливу роль відіграє вміст вуглецевого волокна і графіту, а роль базальтового волокна незначна.

Це дає можливість зробити висновки про оптимальний склад твердої колоїдної системи:

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на першому етапі тертя (I_1):**

$C_{extr(BB)}=27,00\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=12,65\%$; $C_{extr(BB)}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{(АПА)}=44,31\%$; $C_{(BB)}=26,32\%$; $C_{(\Gamma p)}=21,14\%$; $C_{(BB)}=8,23\%$

▪ **для інтенсивності зношування під час обмеженого мащення на другому етапі тертя (I_2):**

$C_{extr(BB)}=27,70\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=9,35\%$; $C_{extr(BB)}=32,88\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{(АПА)}=41,36\%$; $C_{(BB)}=28,36\%$; $C_{(\Gamma p)}=7,83\%$; $C_{(BB)}=22,45\%$

▪ **для інтенсивності зношування під час тертя без мащення (I_3):**

$C_{extr(BB)}=26,25\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=11,13\%$; $C_{extr(BB)}=19,02\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{(АПА)}=54,95\%$; $C_{(BB)}=24,62\%$; $C_{(\Gamma p)}=8,54\%$; $C_{(BB)}=11,89\%$

▪ **для коефіцієнта теплопровідності за температури 473 К:**

$C_{extr(BB)}=12,61\%$; $C_{extr(\Gamma p)}=7,44\%$; $C_{extr(BB)}=23,46\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{(АПА)}=68,84\%$; $C_{(BB)}=11,45\%$; $C_{(\Gamma p)}=5,52\%$; $C_{(BB)}=14,19\%$

▪ для коефіцієнта теплопровідності за температури 373 К:

$C_{\text{extr (BB)}}=14,70\%$; $C_{\text{extr (Гр)}}=7,80\%$; $C_{\text{extr (БВ)}}=26,50\%$. Вміст дисперсійного середовища та дисперсної фази твердої колоїдної системи у % (об.):

$C_{(\text{АПА})}=63,13\%$; $C_{(\text{БВ})}=14,11\%$; $C_{(\text{Гр})}=5,83\%$; $C_{(\text{БВ})}=16,93\%$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для інтенсивностей зношування привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=26,98\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=11,04\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=26,17\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1 = 3,1538 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2 = 2,2172 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3 = 3,7444 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок, осереднених для коефіцієнтів теплопровідності привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=13,66\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=7,62\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=24,98\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $\lambda_{473}=0,5945 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373}=0,4994 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Розрахунок середніх екстремальних точок за всіма параметрами привів до таких результатів: $\bar{C}_{\text{extr (BB)}}=23,45\%$, $\bar{C}_{\text{extr (Гр)}}=9,68\%$, $\bar{C}_{\text{extr (БВ)}}=25,67\%$. Цим середнім відповідають такі значення параметрів оптимізації: $I_1=3,1038 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_2=2,1317 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $I_3=3,6888 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$; $\lambda_{473}=0,5889 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\lambda_{373}=0,5448 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

5.2. Залежність теплофізичних властивостей від температури для твердої колоїдної системи з багатокомпонентною дисперсною фазою на основі ароматичного поліаміду

5.2.1. Планування експерименту

1. У проведеному дослідженні функцією відгуку являвся коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, а незалежними змінними (чинниками) – концентрація графітованого вуглецевого волокна (ВВ) – x_1 , колоїдного графіту С-1 (Гр) – x_2 і базальтового волокна (БВ) – x_3 . Зміну теплофізичних властивостей твердих колоїдних систем від температури представлялося описати інтерполяційними моделями в

довільно широкому інтервалі варіювання чинників. Враховуючи це завдання і випадковість зміни теплофізичних властивостей, що знаходяться під впливом цілого комплексу змінних керованих і випадкових чинників, очікувалася нелінійна залежність між параметрами оптимізації і вибраними в експерименті чинниками та їх рівнями. Використовували рототабельне планування другого порядку за $k = 3$ (число дослідів дорівнювало 20). Найменування чинників, інтервали та рівні їх варіювання приведені в табл. 5.1, математична модель (5.11). У результаті реалізації робочої матриці (табл.5.2), отримані рівняння коефіцієнта теплопровідності λ_T від чинників (де T – температура випробувань):

$$\lambda_{473}=0,584+0,041x_1+0,096x_2-0,025x_1x_2-0,035x_1x_3+0,05x_1^2+0,067x_2^2+0,054x_3^2;(5.77)$$

$$\lambda_{448}=0,567+0,034x_1+0,093x_2-0,02x_1x_2-0,024x_1x_3+0,055x_1^2+0,075x_2^2+0,048x_3^2;(5.78)$$

$$\lambda_{423}=0,55+0,0304x_1+0,09x_2-0,024x_1x_2-0,0254x_1x_3+0,051x_1^2+0,074x_2^2+0,054x_3^2; \quad (5.79)$$

$$\lambda_{398}=0,534+0,024x_1+0,0884x_2-0,0215x_1x_2-0,019x_1x_3+0,051x_1^2+0,076x_2^2+0,053x_3^2; \quad (5.80)$$

$$\lambda_{373}=0,543+0,030x_1+0,096x_2-0,03x_1x_2+0,056x_1^2+0,07x_2^2+0,061x_3^2; \quad (5.81)$$

$$\lambda_{348}=0,515+0,035x_1+0,09x_2+0,063x_1^2+0,081x_2^2+0,048x_3^2; \quad (5.82)$$

$$\lambda_{323}=0,51+0,034x_1+0,107x_2+0,118x_1^2+0,146x_2^2+0,040x_3^2. \quad (5.83)$$

Отримані рівняння регресії дають можливість виявити залежність коефіцієнта теплопровідності твердих колоїдних систем від вмісту в них графіту, вуглецевого і базальтового волокна та температури.

5.2.2. Кореляційний аналіз

На основі отриманих результатів з метою прогнозування ділянки застосування і експлуатаційних властивостей шукали лінійний кореляційний зв'язок між коефіцієнтом теплопровідності твердої колоїдної системи та температурою випробувань з урахуванням вмісту інгредієнтів дисперсної фази. Вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p) розраховували за [213]. Нульову гіпотезу H_0 :

$$\rho = 0$$

↑

рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції (ρ) (немає $r_p \neq 0$)

надійного лінійного зв'язку), статистичну оцінку якому було дано за r_p , перевіряли з рівнем значущості $\alpha = 0,05$. Критичним значенням коефіцієнта кореляції [2]: $r_{кр.} \{ \alpha = 0,05; f = N - 2 = 7 - 2 = 5 \} = 0,754$ та за z-перетворенням Фішера, розрахоавючи добуток ($z_{табл.} \cdot \sigma_z$), де $z_{табл.}$ є квантиль випадкової величини r_p для ймовірності p : $z_p \{ p = 1 - \frac{\alpha}{2} = 0,975 \} = 1,96$ [213] і середнє квадратичне відхилення для функції z перетворення Фішера r_p , $\sigma_z = 0,5$ [213], де $N = 7$ – кількість досліджених температур, тоді $(z_{табл.} \cdot \sigma_z) = 0,98$. Розрахункові значення коефіцієнтів кореляції зведені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Результати кореляційного аналізу між теплопровідністю твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 та вмістом графітованого вуглецевого волокна (x_1), колоїдного графіту (x_2) та базальтового волокна (x_3) у дисперсній фазі

№ системи (i)	Кодовані рівні чинників			r_p	$r_{кр.}$	$\xi_2 (r)$	$\xi_1 (r)$	z_p	$(z_{табл.} \cdot \sigma_z)$	$\xi_2 (\dot{Z})$	$\xi_1 (\dot{Z})$
	x_1	x_2	x_3								
1	0	+1,682	0	-0,436	0,754	0,578	1,729	0,467	0,98	0,477	2,099
2	+1	+1	+1	-0,565	0,754	0,749	1,335	0,641	0,98	0,654	1,529
3	+1,682	0	0	-0,352	0,754	0,467	2,142	0,296	0,98	0,302	3,311
4	-1,682	0	0	-0,483	0,754	0,641	1,561	0,529	0,98	0,540	1,853
5	0	-1,682	0	-0,429	0,754	0,569	1,758	0,459	0,98	0,468	2,135
6	-1	-1	-1	-0,712	0,754	0,944	1,059	0,892	0,98	0,910	1,099
7	+1,682	+1,682	+1,682	-0,729	0,754	0,967	1,034	0,926	0,98	0,945	1,058
8	0	0	+1,682	+0,851	0,754	1,129	0,886	1,260	0,98	1,286	0,778
9	0	0	-1,682	+0,851	0,754	1,129	0,886	1,260	0,98	1,286	0,778
10	-1,682	-1,682	-1,682	-0,794	0,754	1,053	0,950	1,081	0,98	1,103	0,906
11	+1	+1	-1	-0,078	0,754	0,103	9,667	0,078	0,98	0,080	12,564
12	+1	-1	+1	+0,448	0,754	0,594	1,683	0,483	0,98	0,493	2,029
13	+1	-1	-1	+0,505	0,754	0,670	1,493	0,556	0,98	0,567	1,763
14	-1	+1	+1	+0,254	0,754	0,337	2,969	0,260	0,98	0,265	3,769
15	-1	+1	-1	-0,424	0,754	0,562	1,778	0,453	0,98	0,462	2,163
16	-1	-1	+1	-0,044	0,754	0,058	17,136	0,044	0,98	0,045	22,273
17	0	0	0	+0,964	0,754	1,279	0,782	2,003	0,98	2,044	0,489

Ступінь лінійності кореляційного зв'язку знайдемо, ввівши означення *коефіцієнта лінійності* кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(\mathbf{r}) = \left| \frac{\mathbf{r}_{\text{p.}}}{\mathbf{r}_{\text{кр}}} \right| \text{ та, } \xi_2(\dot{z}) = \left| \frac{z_{\text{p.}}}{(z_{\text{p.}} \cdot \sigma_z)} \right| \quad (5.84)$$

при цьому *ступінь нелінійності* кореляційного зв'язку оцінювали за:

$$\xi_1(\mathbf{r}) = \left| \frac{\mathbf{r}_{\text{кр.}}}{\mathbf{r}_{\text{p}}} \right| \text{ та } \xi_1(\dot{z}) = \left| \frac{(z_{\text{т.}} \cdot \sigma_z)}{z_{\text{p}}} \right|, \quad (5.85)$$

Результати розрахунку $\xi_1(\mathbf{r})$, $\xi_2(\mathbf{r})$, $\xi_1(\dot{z})$, $\xi_2(\dot{z})$ зведені в табл. 5.3. Як видно з табл. 5.3, $r_{\text{кр.}} > |r_{\text{p.i}}|$ та $(z_{\text{т.}} \cdot \sigma_z) > |z_{\text{p.i}}|$, то нульова гіпотеза H_0 при рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції приймається з $p = 0,95$, тобто немає підстав вважати, що між λ_i (де $i = 1-7, 11-16$) і T є тісний лінійний зв'язок, а між λ_i (де $i = 8, 9, 10, 17$) і T такий зв'язок є надійний.

5.2.3. Регресійний аналіз

За значеннями коефіцієнта кореляції знайдемо лінійні рівняння для систем $i = 8, 9, 10, 17$ у формі:

$$y = b_0 + b_1 x, \quad (5.86)$$

яке за [213] має вигляд:

$$\lambda_i = \bar{\lambda}_t + r_p \frac{S_{\lambda}}{S_T} (T - \bar{T}). \quad (5.87)$$

Знайдемо нелінійний зв'язок $\lambda_i = f(T)$ для систем $i = 1-7, 11-16$ у формах:

$$y = b_0 + \frac{b_1}{x}; \quad (5.88)$$

$$y = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2 \quad (5.89)$$

де $y = \lambda_t$, $x = T$.

Використовуючи метод найменших квадратів знаходили коефіцієнти b_0 і b_1 рівнянь (5.88) і (5.89), вирішуючи такі системи нормальних рівнянь відносно цих коефіцієнтів:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N y_i = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i} + N \cdot b_0 \\ \sum_{i=1}^N y_i \cdot \frac{1}{x_i} = b_1 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i^2} + b_0 \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_i} \end{cases} \quad (5.90)$$

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i + b_{11} N \\ \sum_{i=1}^N x_i y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i \\ \sum_{i=1}^N x_i^2 y_i = b_0 \sum_{i=1}^N x_i^4 + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^3 + b_{11} \sum_{i=1}^N x_i^2 \end{cases} . \quad (5.91)$$

Адекватність рівнянь перевіряли за критерієм Фішера, попередньо розраховуючи дисперсію адекватності та дисперсію помилки.

Рівняння (5.90) і (5.91) для $i = 1-7, 11-16$ та рівняння (5.88) і (5.89) для $i = 8, 9, 10, 17$ та розрахункові F_p і табличні F_T значення критерію Фішера приведені у табл. 5.4. Табличне значення критерію Фішера взято з табл. [213, 228] для рівня значущості $\alpha = 0,05$ та числа ступенів вільностей адекватності $f_{ад.} = N - \lambda^* = 7 - 2 = 5$ та $7 - 3 = 4$ [де λ^* – число коефіцієнтів моделей: $\lambda^* = 2$ для (5.88) і (5.90), та $\lambda^* = 3$ для (5.89)] та для помилки експерименту $f_{\epsilon.} = N - 1 = 7 - 1 = 6$:

$$F_T \{ \alpha = 0,05; f_{ад.} = 5; f_{\epsilon.} = 6 \} = 4,39$$

$$F_T \{ \alpha = 0,05; f_{ад.} = 5; f_{\epsilon.} = 6 \} = 4,53.$$

Ступінню адекватності математичних моделей давали оцінку за

$$\text{співвідношенням: } \xi_1(F) = \frac{F_T}{F_p}, \quad (5.92)$$

за ступінню неадекватності математичних моделей давали оцінку за

$$\text{співвідношенням: } \xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T}. \quad (5.93)$$

Результати оцінок зведені у табл. 5.4. З даних табл. 5.4 видно, що ступені адекватності результатів, що апроксимовані за (5.89) більші, ніж за (5.88).

Таблиця 5.4

Апроксимація результатів $\lambda = f(T)$ математичними моделями (5.17) і (5.18) та оцінка адекватності цих моделей

№ системи (i)	Рівняння математичних моделей	F_p	F_T	$\xi_1 (F)$	$\xi_2 (F)$
1	$\lambda_1 = 0,6655 + \frac{107,5195}{T}$	0,883	4,39	4,972	0,201
2	$\lambda_2 = 0,5799 + \frac{100,6975}{T}$	0,700	4,39	6,271	0,159
3	$\lambda_3 = 0,5864 + \frac{74,8911}{T}$	0,964	4,39	4,554	0,220
4	$\lambda_4 = 0,4517 + \frac{84,6586}{T}$	0,825	4,39	5,321	0,188
5	$\lambda_5 = 0,4221 + \frac{78,5234}{T}$	0,894	4,39	4,911	0,204
6	$\lambda_6 = 0,3552 + \frac{89,2308}{T}$	0,481	4,39	9,127	0,110
7	$\lambda_7 = 0,1660 + \frac{412,7313}{T}$	0,442	4,39	9,932	0,101
8	—				
9	—				
10	—				
11	$\lambda_{11} = 0,7773 + \frac{34,7233}{T}$	1,162	4,39	3,778	0,265
12	$\lambda_{12} = 0,5970 + \frac{33,5801}{T}$	1,018	4,39	4,312	0,232
13	$\lambda_{13} = 0,8253 - \frac{44,2769}{T}$	0,979	4,39	4,484	0,223
14	$\lambda_{14} = 0,8896 - \frac{21,1173}{T}$	1,166	4,39	3,765	0,266
15	$\lambda_{15} = 0,6672 + \frac{54,4290}{T}$	0,924	4,39	4,751	0,210
16	$\lambda_{16} = 0,5789 + \frac{13,1905}{T}$	1,490	4,39	2,946	0,339
17	—				
1	$\lambda_1 = 4,6225 - 0,0182 \cdot T + 2,21 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,481	4,53	9,418	0,106
2	$\lambda_2 = 3,7785 - 0,0144 \cdot T + 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,201	4,53	22,537	0,044
3	$\lambda_3 = 4,2305 - 0,01723 \cdot T + 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,283	4,53	16,007	0,062
4	$\lambda_4 = 3,1812 - 0,01234 \cdot T + 1,49 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,511	4,53	8,865	0,113
5	$\lambda_5 = 3,2083 - 0,01275 \cdot T + 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,573	4,53	7,906	0,126
6	$\lambda_6 = 2,3163 - 0,008295 \cdot T + 0,975 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,269	4,53	16,840	0,059
7	$\lambda_7 = 9,6233 - 0,04035 \cdot T + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,149	4,53	30,403	0,033
8	$\lambda_8 = 0,0006 \cdot T + 0,443$				
9	$\lambda_9 = 0,0006 \cdot T + 0,443$				
10	$\lambda_{10} = -0,0024 \cdot T + 1,739$				
11	$\lambda_{11} = 3,7243 - 0,0145 \cdot T + 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	1,213	4,53	3,735	0,268

12	$\lambda_{12} = 2,1194 - 0,0072 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	1,455	4,53	3,113	0,321
13	$\lambda_{13} = 2,0796 - 0,0073 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,564	4,53	8,032	0,125
14	$\lambda_{14} = 2,2954 - 0,0076 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,890	4,53	5,090	0,196
15	$\lambda_{15} = 2,3352 - 0,0075 \cdot T + 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,902	4,53	5,022	0,199
16	$\lambda_{16} = 2,2774 - 0,0085 \cdot T + 1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	0,998	4,53	4,539	0,220
17	$\lambda_{17} = 0,0005 \cdot T + 0,354$				

На підставі табл. 5.4 на рис. 5.10-5.12 показані залежності коефіцієнтів теплопровідності від температури за різного вмісту компонентів дисперсної фази у полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду. Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають тверді колоїдні системи, що містять максимальну кількість графіту (рис. 5.10, крива 1), а також колоїдні системи, в яких вміст трьох компонентів відповідає за планом "+1" (рис. 5.11, крива 7). Найменший коефіцієнт теплопровідності мають тверді колоїдні системи, що містять мінімальну кількість графіту (рис. 5.10, крива 6), що відповідає теоретичним даним, так як відомо, що коефіцієнт теплопровідності графіту вищий [66 Вт/(м·К)], ніж графітованого вуглецевого волокна (54 Вт/(м·К), і тим більше базальтового волокна.

На рис. 5.12 показано лінійну залежність коефіцієнта теплопровідності від температури за мінімального вмісту вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис. 5.12, крива 10), причому із зростанням температури коефіцієнт теплопровідності зменшується. За мінімального і максимального вмісту базальтового волокна (рис. 5.12, криві 8,9) і за рівнями $x_1, x_2, x_3 = 0$ (рис. 5.12, крива 17) спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності від температури. Вплив температури найбільш суттєвий у твердих колоїдних системах з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна (рис. 5.11 крива 7, рис. 5.12, крива 10).

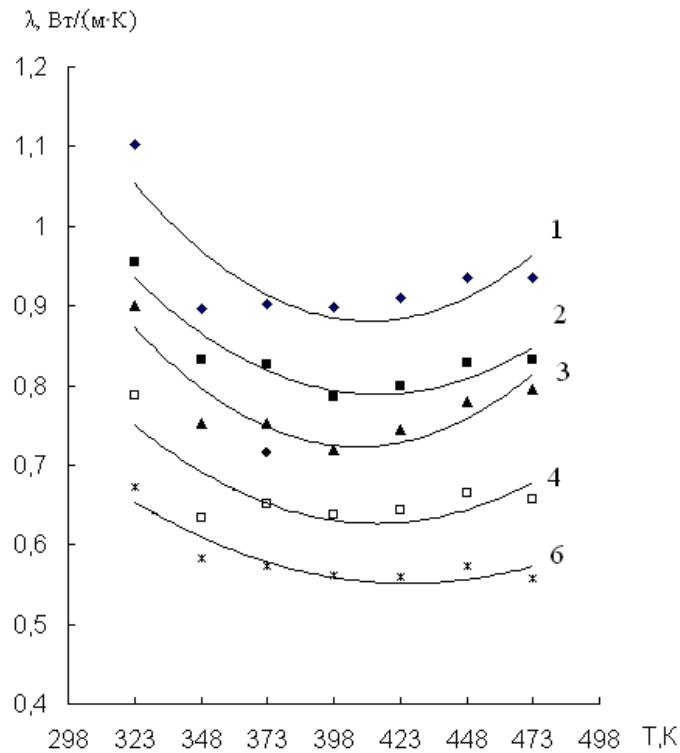


Рис. 5.10. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду: 1 – з максимальним вмістом графіту (23 мас. ч.) ($x_1 = 0$; $x_2 = +1,682$; $x_3 = 0$); 2 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1$; $x_2 = +1$; $x_3 = +1$); 3 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (35 мас. ч.) ($x_1 = +1,682$; $x_2 = 0$; $x_3 = 0$); 4 – з мінімальним вмістом вуглецевого волокна (3,4 мас. ч.) ($x_1 = -1,682$; $x_2 = 0$; $x_3 = 0$); 6 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1$; $x_2 = -1$; $x_3 = -1$).

Пояснити виявлені закономірності $\lambda = f(T)$ можна наступним чином. Компоненти дисперсної фази працюють як зв'язані елементи. Якщо для однокомпонентної дисперсної фази – вуглецевого волокна – теплопровідність від температури лінійно зростає, то для системи з трикомпонентною дисперсною фазою ця закономірність змінюється: для більшості співвідношень компонентів дисперсної фази теплопровідність твердої колоїдної системи з температурою знижується, проходячи через мінімум. Крім того, чим більший сумарний вміст компонентів дисперсної фази, тим сильніше виявляється ця закономірність. І лише за максимального і

мінімального вмісту базальтового волокна, а також за мінімального вмісту всіх трьох компонентів дисперсної фази ця закономірність перетворюється на лінійну залежність.

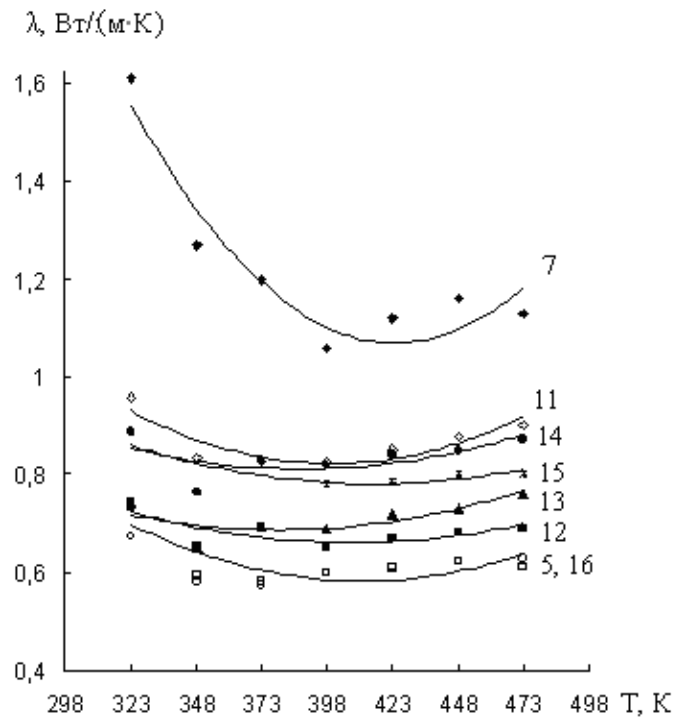


Рис. 5.11. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду: 5 – з мінімальним вмістом графіту (2,31 мас. ч.) ($x_1 = 0$; $x_2 = -1,682$; $x_3 = 0$); 7 – з максимальним вмістом вуглецевого волокна (34,99 мас. ч.), графіту (22,99 мас. ч.) і базальтового волокна (49,61 мас. ч.) ($x_1 = +1,682$; $x_2 = +1,682$; $x_3 = +1,682$); 11 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1$; $x_2 = +1$; $x_3 = -1$); 12 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1$; $x_2 = -1$; $x_3 = +1$); 13 – із вмістом 28,59 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = +1$; $x_2 = -1$; $x_3 = -1$); 14 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1$; $x_2 = +1$; $x_3 = +1$); 15 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 18,8 мас.ч. графіту, 13,2 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1$; $x_2 = +1$; $x_3 = -1$); 16 – із вмістом 9,81 мас.ч. ВВ, 6,5 мас.ч. графіту, 39,88 мас. ч. базальтового волокна ($x_1 = -1$; $x_2 = -1$; $x_3 = +1$).

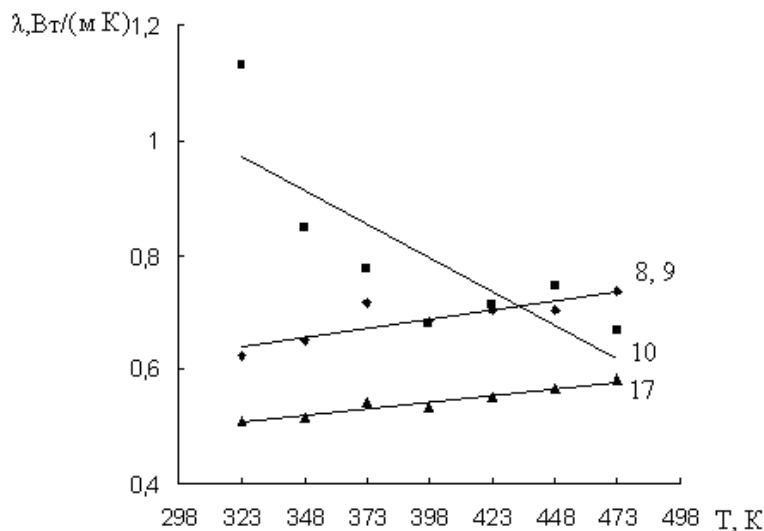


Рис. 5.12. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) для твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду: 8 – з максимальним вмістом базальтового волокна (49,61 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=+1,682$); 9 – з мінімальним вмістом базальтового волокна (4,00 мас. ч.) ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=-1,682$); 10 – з мінімальним вмістом вуглецевого волокна (3,4 мас. ч.), графіту (2,3 мас. ч.) і базальтового волокна (4,00 мас. ч.) ($x_1=-1,682$; $x_2=-1,682$; $x_3=-1,682$); 17 – за відсутності дисперсної фази ($x_1=0$; $x_2=0$; $x_3=0$).

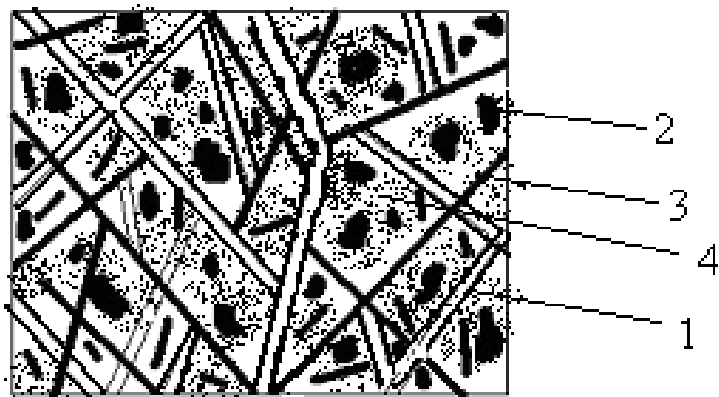


Рис. 5.13. Комірка твердої колоїдної системи, яка містить вуглецеві волокна (1) з високою теплопровідністю та базальтові волокна (3) з низькою теплопровідністю, за наявності в ній високодисперсного компонента – графіту (2) з високою теплопровідністю та дисперсійне середовище – ароматичний поліамід фенілон С-2 (4).

Наявність мінімуму на залежності $\lambda = f(T)$ свідчить, що комірка твердої колоїдної системи (рис. 5.13), яка містить вуглецеві волокна з високою теплопровідністю та базальтові волокна з низькою

теплопровідністю розподілених за законом Вейбулла або гамма-розподілом за наявності в ній високодисперсного компоненту дисперсної фази – графіту з високою теплопровідністю, значно змінює процес проходження теплового потоку під час теплопровідності, порівняно з однокомпонентною дисперсною фазою.

Висновки до розділу 5

1. На інтенсивність зношування зразків твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду на шляху тертя 0...10 км під час обмеженого мащення впливає вміст вуглецевого волокна. Із зростанням вмісту вуглецевого волокна інтенсивність зношування зразків твердої колоїдної системи зменшується, тобто зростає зносостійкість матеріалу. Максимальна інтенсивність зношування на шляху тертя 0...10 км під час обмеженого мащення спостерігається за низького вмісту вуглецевого волокна.

2. На інтенсивність зношування зразків твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду на шляху тертя 10...25 км під час обмеженого мащення впливає вміст вуглецевого і базальтового волокна в дисперсній фазі, при цьому чим менший вміст вуглецевого волокна та чим більший вміст базальтового волокна в дисперсній фазі, тим вища інтенсивність зношування, тобто система має більш абразивні властивості. Інтенсивність зношування за низького вмісту графіту менша, ніж за високого.

3. Інтенсивність зношування під час тертя зразків твердої колоїдної системи без мащення збільшується, із зростанням вмісту базальтового волокна та із зменшенням вмісту вуглецевого волокна. Значення інтенсивності зношування під час тертя без мащення набагато вищі, ніж під час обмеженого мащення на шляху тертя 0...10 км та 10...25 км.

4. Коефіцієнти теплопровідності за температур 373 і 473 К залежать від вмісту вуглецевого волокна і графіту та мало залежать від вмісту базальтового волокна в дисперсній фазі, при цьому

коефіцієнт теплопровідності зростає під час збільшення вмісту вуглецевого волокна і графіту.

5. Застосовуючи отримані рівняння $\lambda = f(T)$ та $I = f$ (вмісту компонентів), а також експериментальні залежності, можна в досліджуваному інтервалі температур і концентрацій компонентів дисперсної фази прогнозувати питому інтенсивність зношування, знаючи коефіцієнт теплопровідності твердої колоїдної системи.

6. Найбільший коефіцієнт теплопровідності мають тверді колоїдні системи, що містять максимальну кількість графіту, найменший коефіцієнт теплопровідності мають тверді колоїдні системи, що містять мінімальну кількість графіту. Вплив температури на теплопровідність найбільш помітно для твердих колоїдних систем з максимальним і мінімальним вмістом вуглецевого волокна, графіту і базальтового волокна в дисперсній фазі.

7. Для більшості співвідношень компонентів дисперсної фази твердої колоїдної системи теплопровідність з температурою знижується, проходячи через мінімум.

8. У науковий обіг під час дослідження теплофізичних та трибологічних властивостей твердих складних колоїдних систем вперше введено поняття ступеня лінійності (або нелінійності) кореляційного зв'язку та ступеня адекватності математичних моделей.

9. Продискутована методологія інтерпретації результатів дослідження за математичними моделями другого порядку.

10. Досліджені умови рототабельності планів другого порядку і показано, що ці умови виконуються й для рототабельних планів другого порядку не лише для дво- та чотиричинникового експерименту, а й для тричинникового.

Розділ 6

Теплопровідність деформованих зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену

6.1. Об'єкт, мета та методологія дослідження деформації

1. З метою обґрунтування ступеня деформації, необхідного для надання полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену (ПТФЕ) яскраво виражених анізотропних властивостей, досліджено теплопровідність цих деформованих систем.

2. Мета цієї частини роботи – дослідити вплив об'ємної деформації на теплопровідність полімерних композитів на основі ПТФЕ, що містять як волокнисті, так і порошкові дисперсні фази. В якості волокнистих дисперсних фаз використовували низькомодульні вуглецеві волокна (ВВ) на основі ГЦ із тканини УТМ-8 і графітовані волокна на основі ПАН з кінцевою температурою термообробки відповідно 1123 та 2673 К відповідно, а також скловолокно. Як порошки дисперсної фази використали: колоїдний графіт С-1 і графіт ГСМ-2 (діаметр частинок основної фракції 1-8 мкм і 200-600 мкм відповідно), міжшарову сполуку графіту з інтеркальованими молекулами FeCl_3 , термічно розщеплений графіт (ТРГ) і термооброблений за температури 1123 К нафтовий кокс.

3. Тверді колоїдні системи готували шляхом змішування порошку ПТФЕ з волокнами та порошками в дробарці ножового типу МРП-1 за 7000 об./хв. протягом 12 хв. (зразки ненаповненого пресованого ПТФЕ отримані таким же чином). Довжина основної фракції ВВ залежала від часу подрібнення волокна та твердої колоїдної системи і складала для волокна із тканини УТМ-8 150-320 мкм (час подрібнення $\tau = 4$ хв.), 100-200 мкм (час подрібнення $\tau = 12$ хв.), 40-120 мкм (час подрібнення $\tau = 35$ хв.). Вихідні зразки циліндричної форми отримали із заготовок, які пресували із порошку ненаповненого ПТФЕ і твердих колоїдних систем на його основі, а потім термооброблювали за відомою технологією. Початкові розміри зразків визначали із умови рівності їх об'ємів таким чином, щоб після

стиснення за різного ступеня деформації поперечні розміри всіх зразків були би не менше 15 мм при висоті 4-5 мм. З метою оцінки впливу орієнтації волокон, що сформована як на стадії пресування заготовок, так і під час пластичної деформації зразків, на теплопровідність колоїдної системи осі зразків під час деформації розміщували як паралельно, так і перпендикулярно напрямку пресування заготовок.

4. Зразки осаджували між паралельними плитами на гідравлічному пресі. Кінцеву висоту осадженого зразка визначали за допомогою індикатора часового типу. В результаті осадження висота зразків зменшувалася, а поперечні розміри зростали, тобто в напрямі осадження матеріал набував деформації стиску, а в поперечному напрямі – деформації розтягу. Ступінь деформації стиску ϵ_c та розтягу ϵ_p визначали за формулами:

$$\epsilon_c = \frac{H_0 - H_K}{H_0} \cdot 100\%, \quad \epsilon_p = \frac{D_K - D_0}{D_0} \cdot 100\%; \quad (6.1)$$

де H_0 і H_K – висоти зразка до і після деформації, мм;

D_0 і D_K – діаметри зразка до і після навантаження, мм.

Деформовані зразки набували форми «бочки». Тому з метою надання їм циліндричної форми, їх обточували до діаметра $15 \pm 0,1$ мм. Таким чином, у цій частині роботи, окрім типу, форми та розмірів частинок дисперсної фази, досліджували характер деформації зразків твердих колоїдних систем (стиску чи розтягу) і напрямок теплового потоку відносно напрямку деформації і орієнтації частинок дисперсної фази в пресованих заготовках (паралельне і перпендикулярне).

6.2. Вплив деформації на теплопровідність полімерних композитів

1. Результати досліджень представлені у вигляді залежності коефіцієнта теплопровідності (λ , Вт/(м·К)) від ступеня відносної деформації (ϵ , %).

2. Досліджено вплив напрямку деформації розтягування на коефіцієнт теплопровідності: він зростає від 0,35 до 0,51 Вт/(м·К) для

ПТФЕ + 20% УТМ-8 та від 0,39 до 0,53 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% коксу до 30% деформації (рис. 6.1). Для цих же твердих колоїдних систем у напрямку деформації стискання коефіцієнт теплопровідності знижується від 0,25 до 0,19 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8 та від 0,39 до 0,25 Вт/(м·К) для ПТФЕ + 20% коксу до 65% деформації, при цьому за 45% деформації досягається мінімальне значення 0,19 Вт/(м·К) для ВВ (крива 5) і 0,25 Вт/(м·К) для коксу (крива 3). Аналогічні залежності виявлені для твердих колоїдних систем з різними довжинами ВВ у напрямку деформації стискання. Як видно з рис. 6.1 (криві 4-6), зменшення довжини волокна основної фракції (збільшення тривалості подрібнення твердої колоїдної системи) приводить до зростання теплопровідності твердих колоїдних систем, а пресований ПТФЕ менш теплопровідний, ніж ПТФЕ, отриманий методом екструзії.

3. Подібні залежності $\lambda = f(\varepsilon)$ отримані під час деформації стиску інших твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ з графітовими дисперсними фазами (графіт С-1, графіт ГСМ-2, міжшарова сполука графіту з FeCl_3 , термічно розщеплений графіт, високомодульне графітоване волокно ВМН-4) і скловолокном (рис. 6.2). Аналіз цих результатів показує, що за однакового наповнення (20% за об'ємом) ПТФЕ максимальна теплопровідність властива колоїдній системі з графітом С-1 (крива 1), яка відрізняється мінімальним розміром частинок дисперсної фази (0,1-8 мкм), мінімальна – скловолокном. У загальному випадку за вмісту дисперсної фази в системі 20% теплопровідність твердої колоїдної системи з порошками вища, ніж з волокнистою дисперсною фазою.

4. На рис. 6.3 приведені залежності $\lambda = f(\varepsilon)$ для напрямку деформації стиску зразків колоїдної системи, осі яких орієнтовані перпендикулярно напрямку пресування (криві 1,3) і паралельно пресуванню заготовок (криві 2,4). Показано, що теплопровідність зразків із однієї і тієї ж колоїдної системи можна збільшити, якщо орієнтувати напрямок тепловідводу перпендикулярно напрямку пресування під час виготовлення зразків із заготовок. Додаток

порошку до колоїдної системи (криві 3,4) з волокнистою дисперсною фазою знижує граничну ступінь відносної деформації за коефіцієнтом теплопровідності.

5. Отримані результати свідчать, що пластична деформація розтягу збільшує, а деформація стиску знижує теплопровідність як ненаповненого ПТФЕ, так і твердих колоїдних систем на його основі, що призводить до значної анізотропії теплопровідності у зразках.

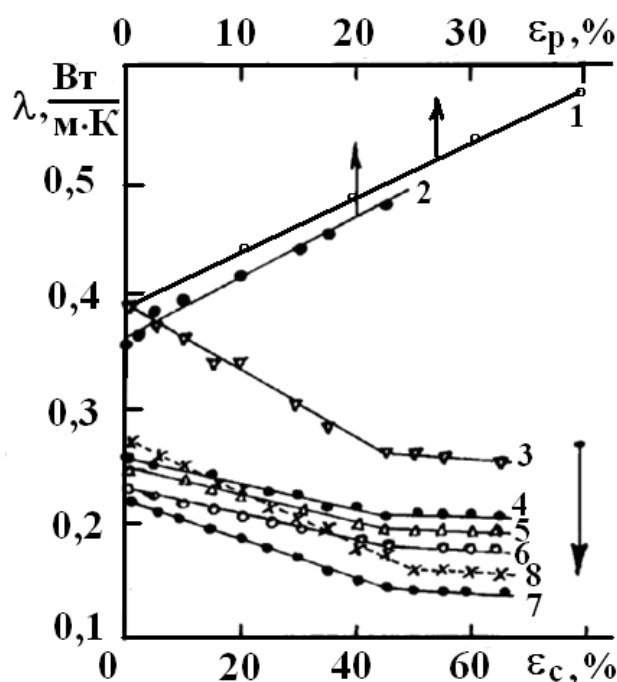


Рис. 6.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносної деформації під час розтягування (ϵ_p) (1,2) і під час стискування (ϵ_c) (3–8) для пресованого (7) і екструзійного (8) ПТФЕ та твердих колоїдних систем на його основі пресованого ПТФЕ + 20% коксу (1, 3); або низькомодульного ВВ УТМ-8 на основі ГЦ (2, 4-6), отриманих за хіміко-механоактиваційною технологією при тривалості змішування твердої колоїдної системи на МРП-1: 3 хв. (1); 12 хв. (5); 35 хв. (4); 4 хв. (6).

Під час деформації стиску більше, ніж на 45%, теплопровідність досягає мінімальної величини і не залежить від ступеня деформації як ненаповненого ПТФЕ, так і полімерних композитів на його основі. Це обумовлено зміною будови як самого дисперсного середовища (полімеру–матриці), так і орієнтації частинок дисперсної фази

внаслідок пластичної деформації. Зміна будови полімер-матриці явно підтверджується впливом пластичної деформації на теплопровідність ненаповненого ПТФЕ, отриманого як методом екструзії, так і методом пресування.

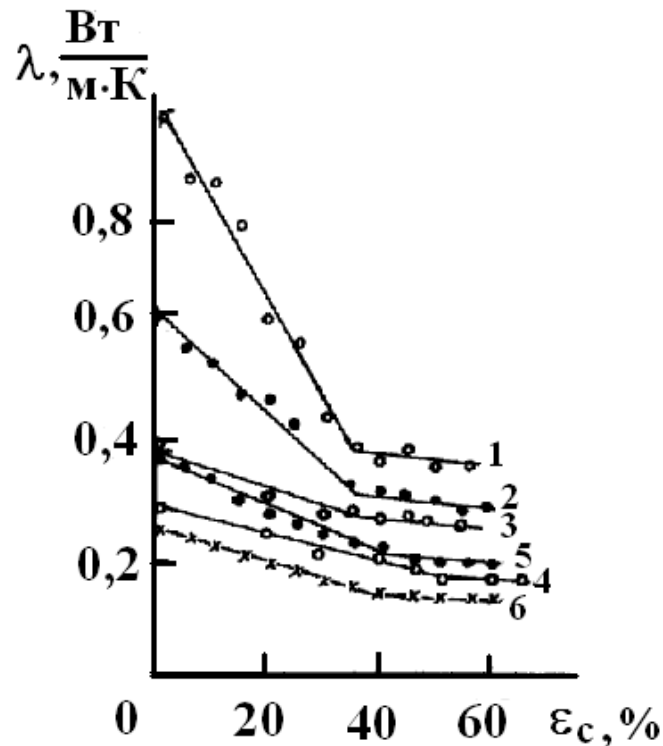


Рис. 6.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносного ступеня стиску (ϵ_c) для твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ + 20% частинок дисперсної фази: 1 – графіт С-1; 2 – графіт ГСМ-2; 3 – міжшарова сполука графіту з інтеркальованими молекулами FeCl₃; 4 – термічно розщеплений графіт; 5 – графітоване волокно ВМН-4 на основі ПАН; 6 – скловолокно.

6. Встановлено, що деформація розтягу ПТФЕ приводить до зменшення кристалічних брусків полімеру, які, зміщуючись один відносно одного, не змінюють своєї будови, тобто на початковій стадії орієнтації дробляться лише структурні елементи. Це приводить до зміни внутрішніх напруг навколо структурних елементів і, як наслідок, збільшує теплопровідність полімер-матриці. Під час стиску ПТФЕ до ступеня деформації 45% пластичні кристали, що розміщені перпендикулярно вісі фібрили, зміщуючись один відносно одного вигинаються і орієнтуються перпендикулярно напрямку стискання,

коефіцієнти теплопровідності при цьому зменшуються. Наступне деформування приводить до руйнування орієнтованої структури і утворення достатньо нестійких структурних елементів.

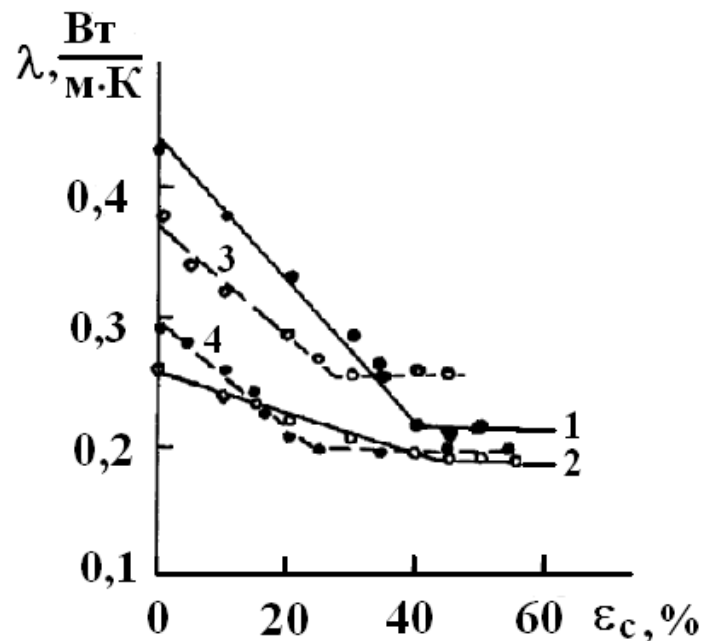


Рис. 6.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від відносного ступеня стиску (ϵ_c) для твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 (1,2), на основі ПТФЕ + 10% коксу + 10% карбонізованого волокна УТМ-8 (3,4) за напрямком теплового потоку і сили деформації: 1,3 – перпендикулярно напрямку пресування; 2,4 – паралельно напрямку пресування.

7. Дослідження густини твердих колоїдних систем гідростатичним методом показали, що із зростанням відносної деформації густина твердих колоїдних систем дещо зменшується, а при досягненні граничної деформації (40-45 %) – різко знижується (рис. 6.4).

Під час деформації твердих колоїдних систем орієнтації піддаються як структурні елементи дисперсійного середовища (полімеру–матриці), так і частинки дисперсної фази. Тип, форма і розміри частинок дисперсної фази дають лише кількісний ефект впливу на зміну теплопровідності. Якісні ж зміни цієї властивості обумовлені характером деформації. Під час деформації розтягу

теплопровідність зростає, а під час деформації стиску – зменшується, досягаючи мінімального граничного значення.

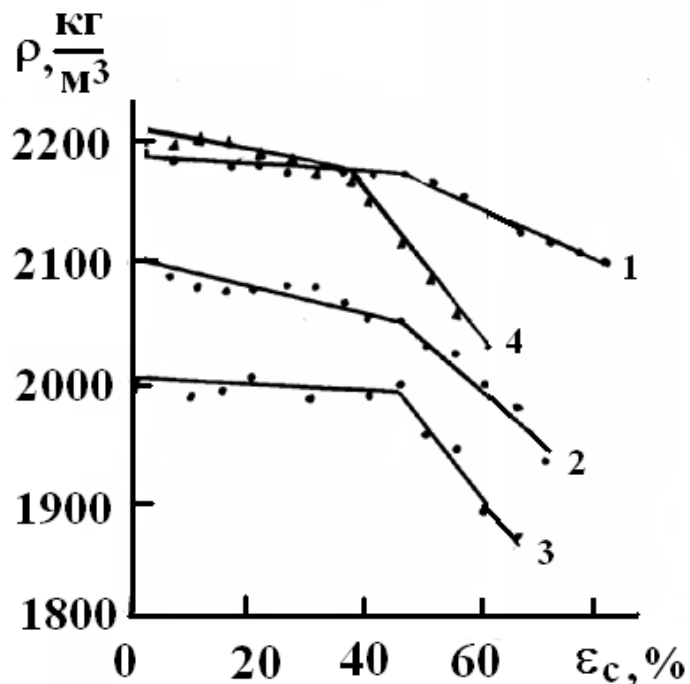


Рис. 6.4. Залежність густини (ρ) від відносного ступеня стиску (ϵ_c) для ПТФЕ (1) і твердих колоїдних систем на його основі з дисперсною фазою: 2 – 20% коксу; 3 – 20% карбонізованого волокна УТМ-8; 4 – 20% графіту ГСМ-2.

Висновки до розділу 6

1. Встановлено, що в напрямку деформації розтягу коефіцієнт теплопровідності для ненаповненого політетрафлуоретилену та полімерних композитів на його основі зростає в 1,4 рази, за відносного ступеня деформації розтягу 22,5 %, в напрямку деформації стиску для цих же полімерних композитів та ненаповненого політетрафлуоретилену коефіцієнт теплопровідності знижується в 1,2 рази, а за відносного ступеня стиску ≥ 45 % – досягає мінімального практично сталого значення.

2. Встановлено, що за вмісту дисперсної фази 20%, теплопровідність полімерних композитів з порошковою дисперсною фазою вища, ніж з волокнистою за однакової температури кінцевого процесу карбонізації.

3. Встановлено, що із збільшенням відносного ступеня стиску густина полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену мало зменшується, а під час досягнення граничної деформації спостерігається різке зниження густини цих систем.

4. Деформуючи до певного ступеня тверді колоїдні системи на основі ПТФЕ можна керувати їхньою теплопровідністю, отримуючи зразки з чітко вираженою анізотропією теплопровідності.

5. Результати цієї роботи можна використати для вибору оптимальних конструктивних рішень під час проектування і розробки технології виготовлення деталей із досліджуваних матеріалів із врахуванням конкретних умов їх експлуатації.

РОЗДІЛ 7.

Трибологічні та фізико-механічні властивості термостійких полімерів умовах надграничних та граничних навантажень

Мета цієї частини полягала в дослідженні впливу природи та типу дисперсних вуглецевих волокон на теплофізичні, фізико-механічні та антифрикційні властивості композитів на основі високотермостійких полімерів та їх сумішей під час тертя та зношування при надграничних та граничних навантаженнях без чи при обмеженому мащенні метало-полімерних пар.

7.1. Об'єкти дослідження

1.1. Полімери-матриці:

- Низькотермостійкий полімер – поліетилен високої густини, що отриманий за технологією низького тиску, фізико-механічні та теплофізичні властивості якого приведені в [1-4];

- Високотермостійкі полімери: політетрафторетилен (фторолон-4) [1-9]; ароматичний складний поліестер (поліарилат ДВ-101); ароматичний поліамід (фенілон С-2) – продукт поліконденсації метафенілендіаміну та дихлорангідридів ізофталевої (60%) та терефталевої (40%) кислот [16], ароматичний поліімід (ПМ-69); полі-1,3,4-оксадіазол (НПЛОН-1); полібензоксазол (НПЛОН-2); поліфенілхіноксалін (ПФХС); полібензімідазол (ПБІ), фізико-механічні та теплофізичні властивості яких приведені в [1-9; 16, 17].

1.2. Наповнювачі – вуглецеві волокна. В якості наповнювачів полімерів вибрані низькомодульні, середньоміцні вуглецеві волокна з вуглецевих тканин на основі гідратцелюлози (ГЦ): частинно карбонізованих УТ-4 (кінцева температура термообробки $T_k = 723$ К в середовищі CH_4); карбонізованих ТГН-Т ($T_k = 1123$ К, N_2) та УТМ-8 ($T_k = 723$ К, CH_4); графітованих ТГН-2м (з УТМ-8, $T_k = 2673$ К, N_2) та ТМП-3 (з піровуглецевим покриттям ТГН-2м, $T_k = 2673$ К, N_2); низькоміцних низькомодульних графітованих волокон з голкопробивних повстей на основі кополімеру гідратцелюлози та поліакрилонітрилу [ГПП (ГЦ+ПАН)] ($T_k = 2673$ К, N_2) та на основі поліакрилонітрилу [ГПП(ПАН)] ($T_k = 2673$ К, N_2); високомодульного

високоміцного графітованого волокна ВМН-4 на основі поліакрильного волокна ($T_k = 2673 \text{ K}$, N_2).

1.3. Технологія отримання вуглецевих волокон, їх термообробка, отримання дисперсій волокон, змішування волокон з порошком полімеру, пресування композицій зразків для випробувань приведена в [26-38].

2. Зразки та методи випробувань композитів для отримання показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей приведені в [26-38].

3. Дослідження показників антифрикційних властивостей (коефіцієнтів тертя та інтенсивності зношування) композитів виконано на лабораторній машині тертя ХТІ-72 [26-38]. Зразки для тертя виконувалися циліндричними (діаметром $d_1 = 10 \pm 0,05 \text{ мм}$, висотою $h = 15 \pm 0,05 \text{ мм}$) з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом $r = 6,35 \text{ мм}$. Три зразки сферичними поверхнями ковзали по поверхні диску із сталі (діаметром $d_2 = 60 \pm 0,20 \text{ мм}$ та товщиною $b = 10 \pm 0,15 \text{ мм}$). Температуру поверхні тертя сталі визначали термопарою ХК та потенціометром КСП-4 на відстані $\sim 1,5\text{-}2 \text{ мм}$. Комплект тензометричного пристрою складався з потенціометра КСП-4, підсилювача 8АНЧ-7М, тензобалки та тензодавачів, що дозволило записувати силу тертя (розрахувати коефіцієнт тертя). Така схема контакту дозволила створити умови тертя при нормальній навантазі на 1 зразок N_i :

1) на першому етапі (шлях тертя S_1) – надграничного питомого навантаження від начального $p_{1Н} \approx HВу$ (де $HВу$ – пружна твердість полімерного зразка) до кінцевого $p_{1К} \approx \sigma_p$ (або $\sigma_c, \sigma_{зг}$);

2) на другому етапі (шлях тертя S_2) – граничного навантаженні від начального $p_{20} = p_{1К}$ до кінцевого $p_{2К} \leq \sigma_p$ (або $\sigma_c, \sigma_{зг}$).

3.1. Тертя при обмеженому мащенні. Номінальна витрата оливи m_n для мащення поршневих ущільнень компресорів високого і надвисокого тиску визначається за формулою [25]:

$$m_n = F \cdot \dot{g} = 2\pi D_y L f_k \dot{g} t, \quad (7.1)$$

де $D_{ц}$ – діаметр дзеркала циліндра або штока;

F – описана поверхня;

L – довжина поверхні тертя;

f_k – частота обертання вала компресора;

t – розрахунковий час необхідної кількості оливи;

\dot{g} – питома витрата оливи.

Обмежена витрата m_0 мастила становить певну частку від m_n . Для обмеження витрат оливи і збереження працездатності слід чекати ефекту від зміни металевих ущільнювальних елементів на карбопластикові на основі термотривких полімерів. У полімерних елементів через низькі величини модуля пружності і теплопровідності несуча площа більша, ніж у металевих елементів, а питомі навантаження на шар оливи менші [10].

Згідно [22,23,25,39] для компресорів високого тиску, які працюють при максимальному перепаді тиску газу більше, ніж 20 МПа, номінальна питома витрата оливи повинна складати не менше, ніж 16 мг (100%) на 1 м² поверхні тертя. Ця величина була прийнята за номінальну питому витрату оливи m_n при дослідженні на лабораторній машині тертя ХТІ-72 тому, що питомі навантаження на шляху зносу в кінці тертя при будь-яких випробуваннях перевищували 7 МПа.

Умови випробування:

• **При терті з обмеженим мащенням** (від 1 до 80% відносної витрати оливи m_0 / m_n): швидкість ковзання $v = 0,42$ м/с; температура поверхні $T = 423 \pm 2$ К; контртіла з вуглецевої сталі 45 (НВ = $4,6 \pm 0,2$ ГПа; вихідна шорсткість поверхні $R_{a0} = 0,30 \pm 0,05$ мкм), шлях тертя $S_1 = 10$ км (перший етап, нормальне навантаження на 1 зразок $N_{1i} = 200$ Н) та $S_2 = 15$ км (другий етап, нормальне навантаження на 1 зразок $N_{2i} = 350$ Н).

Перевірка виконання умов [43] щодо мінімізації гідродинамічних ефектів у мастильній плівці та підтримання граничних навантажень на початку та в кінці тертя: $h < h_{кр}$; $p \leq 1/3$ НВ_у (де h – товщина

плівки; $h_{кр}$ – критична товщина плівки), що досягається при відносно малій швидкості ковзання, високому навантаженні та обмеженому мащенні, показала, що (для 10% обмеженого мащення авіаційною оливою МС-20 при ковзанні зразків фенілону С-2 по сталі 45) питоме навантаження зменшується від $p_{1Н} \approx HВу = 280$ МПа до $p_{1К} = 45,5$ МПа (в умовах надграничного навантаження на шляху тертя S_1 від 0 до 10 км) та від $p_{2Н} = 79,6$ МПа до $p_{2К} = 38,9$ МПа (в умовах граничного навантаження на шляху тертя S_2 від 10 до 25 км), при цьому товщина мастильної плівки дорівнювала: $h_{1Н} = 22$ нм; $h_{1К} = 111$ нм; $h_{2Н} = 83$ нм; $h_{2К} = 113$ нм.

При терті без мащення: $v = 0,3$ м/с; $T = 323 \pm 2$ К; контртіло з нержавіючої сталі 30Х13 ($HВ = 4,2 \pm 0,2$ ГПа; $R_{a0} = 0,20 \pm 0,02$ мкм); $S_1 = 2$ км та $S_2 = 20$ км; $N_{1i} = N_{2i} = N_i = 100Н$.

7.2. Результати та обговорення

7.2.1. Вплив природи та типу вуглецевого волокна на фізико-механічних властивостей та теплостійкість композиту на основі ароматичного поліаміду

Як видно з табл. 7.1, фізико-механічні властивості твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 та вуглецевих волокон чутливі до природи волокон та технологічних змін отримання вуглецевих волокон. Тверді колоїдні системи, з вмістом дисперсної фази до 20% низькомодульними графітованими волокнами на основі ГЦ (ТГН-2м) та 20% високомодульними графітованими волокнами на основі ПАН (ВМН-4), мають порівняні зносостійкість та коефіцієнт тертя. Нанесення піровуглецевого покриття на графітовані волокна на основі ГЦ (ТМП-3) приводить до значного зниження антифрикційних властивостей твердих колоїдних систем. Під час введення низькомодульних графітованих волокон з ГПП (ПАН) зносостійкість твердої колоїдної системи різко зменшується, при цьому фізико-механічні властивості залишаються на рівні твердих колоїдних систем з ТГН-2м (табл. 7.1). Заміна ГПП (ПАН) на ГПП (ГЦ + ПАН) приводить до зростання зносостійкості композиту, але при цьому його фізико-механічні властивості різко

зменшуються (табл. 7.1).

7.2.2. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна полімерних композитів на тертя та зношування без мащення

1. При граничних навантаженнях роль полімерної матриці композитних матеріалів зростає. В табл.7.2 наведені результати дослідження величин інтенсивності зношування, коефіцієнтів тертя та відносної зносостійкості високотермостійких полімерів і поліетилену та карбопластків на їх основі з карбонізованими УТМ–8, графітованими ТГН–2м низькомодульними та графітованими ВМН–4 високомодульними вуглецевими волокнами в режимах надграничних та граничних навантажень при терті без мащення.

Таблиця 7.1

Вплив типу вуглецевого волокна (20%) на показники фізико-механічні властивості за температури 275 К та теплостійкість композитів на їх основі та ароматичного поліаміду фенілон С-2

Показник	Розмірність	Фенілон С-2	Вихідне вуглецеве волокно								
			ГЦ				ПАН		ПАН +ГЦ		
			Вуглецеве волокно								
			УТ-4	ТГН-Т	УТМ-8	ТГН-2м	ТМП-3	ВМН-4	ГПП (ПАН)	ГПП (ГЦ+ПАН)	
Температура кінцевої термообробки волокна	К	-	723	1123	1123	2673	2673	2673	2673	2673	
Межа міцності композиту під час:	МПа	127	83	80	119	83	87	101	84	37	
• розтягу			199	161	149	210	195	90	209	84	55
• згину			233	258	261	287	277	256	276	233	227
• стиску											
Модуль пружності композиту під час стиску	ГПа	3,13	3,37	3,74	4,22	4,33	4,0	4,13	3,75	3,70	
Питома ударна в'язкість	кДж/м ²	47,1	14,7	18,2	16,7	23,3	20,6	25,2	28,1	10,9	
Твердість НВ	МПа	294	205	255	261	201	397	248	376	362	
Теплостійкість за Віка	К	551	568	563	590	578	565	571	571	573	

2. Тертя. Як видно з табл. 7,3, при надграничних навантаженнях, величини коефіцієнтів тертя ненаповнених термотривких жорстколанцюгових полімерів по сталі 30X13 мають такі значення: $\mu_{1H}=0,48-0,69$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{1H} = 0,20$, поліетилену – $\mu_{1H}=0,44$ на початку тертя $S_1=0-0,1$ км. Відповідно, за цим показником ненаповнені полімери ($\mu_{1(0)}$) можна розташувати у мажорантний ряд:

$\mu_{1(0)}$: політетрафлуоретилен (0,20) \ll поліетилен (0,44) < ароматичний поліамід (0,48) < поліарилат (0,58) < поліоксадіазол (0,60) < полібензоксазол (0,62) = = поліфенілхіноксалін (0,62) < полібензімідазол (0,64) \ll поліімід (0,69). (7.2)

Із цього витікає, що ненаповнені жорстколанцюгові полімери значно відрізняються один від одного за коефіцієнтом тертя в режимі надграничних навантажень (серед полімерів за низьким коефіцієнтом тертя різко виділяється політетрафлуоретилен).

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами величини коефіцієнтів тертя твердих колоїдних систем по сталі 30X13 в режимі надграничних навантажень на початку тертя ($S_1 = 0-0,1$ км) для жорстколанцюгових полімерів становить $\mu_{1H} = 0,44-0,56$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{1H} = 0,21-0,22$, поліетилену – $\mu_{1H} = 0,26-0,29$, відповідно, за цим показником полімери композитів можна розташувати у мажорантний ряд:

$\mu_{1(H)}$: політетрафлуоретилен (0,215) \ll поліетилен (0,275) < полібензімідазол (0,450) \leq поліімід (0,460) = поліоксадіазол (0,460) \leq ароматичний поліамід (0,465) \leq полібензоксазол (0,475) < поліарилат (0,530) \leq поліфенілхіноксалін (0,535). (7.3)

Із цього витікає, що тип вуглецевого волокна та природа полімеру (окрім м'яких полімерів) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя композитів на основі жорстколанцюгових полімерів в режимі надграничних навантажень, при цьому показник антифрикційності – співвідношення середніх величин коефіцієнтів тертя ненаповненого

до наповнених полімерів – за типом полімерів за всіма вуглецевими волокнами мають мажорантний ряд:

$$\bar{\varepsilon}_{1(H)} = \frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}} : \text{політетрафлуоретилен } 0,93 < \text{ароматичний поліамід } 1,03 < \text{поліарилат } 1,10 < \text{поліфенілхіноксалін } 1,17 < \text{полібензоксазол } 1,31 = \text{поліоксадіазол } 1,31 < \text{полібензімідазол } 1,43 < \text{поліамід } 1,50 < \text{поліетилен } (1,61). \quad (7.4)$$

За цим показником за типом вуглецевих волокон за всіма полімерами мажорантний ряд має вигляд:

$$\bar{\varepsilon}_{1(B)} = \frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}} : \text{УТМ-8 } (1,28^*) \leq \text{ВМН-4 } (1,29^*) < \text{ТГН-2М } (1,31^*) \\ \text{УТМ-8 } (1,25^{**}) \text{ ВМН-4 } (1,26^{**}) \leq \text{ТГН-2М } < (1,29^{**}) \quad (7.5)$$

Таблиця 7.2

Інтенсивність зношування та відносна зносостійкість термотривких полімерів і поліетилену та карбопластиків на їх основі

Полімер	Наповнювач: вуглецеве волокно	С, об. %	μ_{1H}	μ_{2K}	$\frac{\mu_{1(0)}}{\mu_{1(H)}}$	$\frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$	$J_1, (\times 10^{-7})$ $\frac{MM^3}{HM}$	$\frac{J_{1n}}{J_{1k}}$	$J_2, (\times 10^{-7})$ $\frac{MM^3}{HM}$	$\frac{J_{2n}}{J_{2k}}$
Поліетилен	-	0	0,44	0,42	1,0	1,0	7250	1,0	7250	1,0
	УТМ-8	18	0,29	0,27	1,52	1,56	488	14,9	480	15,1
	УТМ-8	25	0,27	0,25	1,63	1,68	63	115	6,6	1098
	ТГН-2М	18	0,28	0,26	1,57	1,62	500	14,5	490	14,8
	ТГН-2М	25	0,26	0,24	1,69	1,75	245	29,6	18,5	392
	ВМН-4	18	0,28	0,26	1,57	1,62	494	14,7	490	14,8
	ВМН-4	25	0,27	0,25	1,63	1,68	205	35,4	20,4	355
Політетрафторетилен	-	0	0,20	0,20	1,0	1,0	11330	1,0	11330	1,0
	УТМ-8	20	0,22	0,24	0,91	0,83	80	142	2,6	4358
	ТГН-2М	20	0,21	0,22	0,95	0,91	92	123	6,2	1827
	ВМН-4	20	0,22	0,23	0,91	0,87	86	132	8,2	1382
Ароматичний поліестер	-	0	0,58	0,60	1,0	1,0	1400	1,0	1400	1,0
	УТМ-8	20	0,53	0,32	1,09	1,88	240	5,8	8,5	165
	ТГН-2М	20	0,54	0,31	1,07	1,94	79	17,7	4,2	333
	ВМН-4	20	0,52	0,30	1,12	2,00	88	15,9	4,0	350
Полібензоксазол	-	0	0,62	0,59	1,0	1,0	310	1,0	310	1,0
	УТМ-8	20	0,49	0,28	1,27	2,11	24	12,9	6,4	48,4
	ТГН-2М	20	0,48	0,26	1,29	2,27	12	25,8	6,2	50
	ВМН-4	20	0,46	0,27	1,35	2,19	21	14,8	4,3	72,1
Поліоксадіазол	-	0	0,60	0,58	1,0	1,0	300	1,0	300	1,0
	УТМ-8	20	0,47	0,28	1,28	2,07	22	13,6	6,0	50
	ТГН-2М	20	0,45	0,26	1,33	2,23	13	23,1	4,1	73,2
	ВМН-4	20	0,45	0,26	1,33	2,23	19	15,8	2,3	130

Продовження табл. 7.2

Ароматичний поліамід	-	0	0,48	0,50	1,0	1,0	270	1,0	270	1,0
	УТМ-8	20	0,47	0,26	1,02	1,92	16	16,9	5,1	52,9
	ТГН-2м	20	0,47	0,26	1,02	1,92	5,3	50,9	5,1	52,9
	ВМН-4	20	0,46	0,27	1,04	1,85	9,0	30,0	4,2	64,3
Поліфенілхіноксалін	-	0	0,62	0,58	1,0	1,0	160	1,0	160	1,0
	УТМ-8	20	0,54	0,28	1,15	2,07	33	4,8	6,0	26,7
	ТГН-2м	20	0,51	0,28	1,22	2,07	28	5,7	5,1	31,4
	ВМН-4	20	0,56	0,26	1,11	2,23	64	2,5	3,2	50
Ароматичний поліімід	-	0	0,69	0,48	1,0	1,0	48	1,0	48	1,0
	УТМ-8	20	0,46	0,20	1,50	2,40	42	1,14	5,2	9,2
	ТГН-2м	20	0,45	0,19	1,53	2,53	43	1,12	5,2	9,2
	ВМН-4	20	0,47	0,23	1,47	2,09	45	1,07	3,6	13,3
Полібензімідазол	-	0	0,64	0,56	1,0	1,0	112	1,0	112	1,0
	УТМ-8	20	0,45	0,27	1,42	2,07	38	3,0	5,4	21
	ТГН-2м	20	0,44	0,27	1,46	2,07	21	5,3	4,3	26
	ВМН-4	20	0,46	0,26	1,39	2,15	32	3,5	2,9	37

* з урахуванням 18% + 25% волокна в поліетилені;

** без урахування 18% волокна в поліетилені.

Як видно з (4), (5), коефіцієнт антифрикційності залежить від типу полімерів і мало залежить від типу вуглецевого волокна в режимі надграничних навантажень.

Як видно з табл. 7.2, у режимі граничних навантажень величини коефіцієнтів тертя термотривких жорстколанцюгових полімерів по сталі 30X13 мають такі значення $\mu_{2K} = 0,48-0,60$, для м'яких полімерів: політетрафторетилену – $\mu_{2K} = 0,20$, поліетилену – $\mu_{2K} = 0,42$ в кінці тертя $S_2 = 21,9 - 22$ км, відповідно. За цим показником полімери можна розташувати у мажорантний ряд:

$\mu_{2(0)}$: політетрафлуоретилен (0,20) < поліетилен (0,42) < поліімід (0,48) < ароматичний поліамід (0,50) < полібензімідазол (0,56) < поліфенілхіноксалін (0,58) = поліоксадіазол (0,58) \leq полібензоксазол (0,59) \leq поліарилат (0,60). (7.6)

Із цього витікає, що відмінність ненаповнених полімерів за антифрикційними властивостями значно зменшується в кінці тертя в режимі граничних навантажень.

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами коефіцієнти тертя композитів по сталі 30X13 в кінці тертя ($S_2 = 21,9 - 22$ км) в режимі граничних навантажень становлять $\mu_{2K} = 0,19-0,32$, відповідно, за цим показником полімери композитів можна розташувати у мажорантний ряд:

$\bar{\mu}_{2(H)}$: поліамід 0,210 < політетрафторетилен 0,230 < поліетилен 0,255 ≤ ароматичний поліамід 0,265 = полібензімідазол 0,265 ≤ поліфенілхіноксалін 0,270 = поліоксадіазол 0,270 = полібензоксазол 0,270 < поліарилат (0,31). (7.7)

Із цього витікає, що тип вуглецевого волокна та природа полімеру (окрім політетрафлуоретилену та поліаміду) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя композитів досліджених полімерів в режимі граничних навантажень, при цьому показник антифрикційності за типом полімерів за всіма вуглецевими волокнами мають такий мажорантний ряд:

$\bar{\varepsilon}_{2(H)} = \frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$: політетрафлуоретилен (0,87) < поліетилен (1,66) < ароматичний поліамід (1,89) < поліарилат (1,94) < полібензімідазол (2,11) < поліоксадіазол (2,15) = поліфенілхіноксалін (2,15) < полібензоксазол 2,19 < поліамід (2,31). (7.8)

За цим показником за типом вуглецевих волокон за всіма полімерами мажорантний ряд має вигляд:

$\bar{\varepsilon}_{2(B)} = \frac{\mu_{2(0)}}{\mu_{2(H)}}$:
 УТМ-8 (1,86*) < ВМН-4 (1,89*) < ТГН-2м (1,93*) }
 УТМ-8 (1,89**) < ВМН-4 (1,92**) < ТГН-2м (1,97**) } (7.9)

Як видно з (7.8), (7.9), коефіцієнт антифрикційності залежить від типу полімерів композиту і мало залежить від типу вуглецевого волокна в режимі граничних навантажень.

3. Зношування. Як видно з табл. 7.2, у режимі надграничних навантажень, величини питомих інтенсивностей об'ємного зношування ненаповнених полімерів при терті по сталі 30Х13 мають такі значення в режимах надграничних J_1 та граничних J_2 навантажень на шляху тертя $S_1 = 0-2$ км та $S_2 = 2-22$ км відповідно: $11,33 \cdot 10^{-4}$ для політетрафторетилену, $7,25 \cdot 10^{-4}$ для поліетилену та

$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ для поліарилату, для решти термотривких жорстколанцюгових полімерів

$J_1 = J_2 = (1,12 - 3,1) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при цьому для полііміду – $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$), відповідно, за цим показником ненаповнені полімери можна розташувати у мінорантний ряд:

$J_1 = J_2 (\times 10^{-7}) \frac{\text{мм}^3}{(\text{Н} \cdot \text{м})}$: політетрафторетилен (11330) >> поліетилен (7250) >>

поліарилат (1400) >> полібензоксазол (310) > поліоксадіазол (300) > ароматичний поліамід (270) > поліфенілхіноксалін (160) > полібензімідазол (112) > поліімід (48). (7.10)

Із цього витікає, що м'які полімери у режимі надграничних та граничних навантажень мають у 23,4–101,2 рази меншу зносостійкість, ніж термотривкі жорстколанцюгові полімери (окрім полііміду), при цьому зносостійкість полііміду найвища відносно всіх досліджених полімерів: зносостійкість полііміду у 236 разів більша, ніж поліетилену, у 29 разів більша, ніж поліарилату та у 2,3–6,5 разів більша, ніж решти термотривких полімерів.

При наповненні полімерів вуглецевими волокнами зносостійкість композитів зростає за мінорантним рядом:

а) за полімером-матрицею в режимі:

▪ **надграничних навантажень**

(за $\bar{J}_1, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$): поліетилен (18%) (494) > поліетилен (25%) (171) > поліарилат (20%) (136) > політетрафлуоретилен (20%) (86) > поліімід (20%) (43,3) > поліфенілхіноксалін (20%) (41,7) > полібензімідазол (20%) (30,3) > полібензоксазол (20%) (19) > поліоксадіазол (20%) (18) > ароматичний поліамід (20%) (10,1). (8.11)

▪ **граничних навантажень**

(за $\bar{J}_2, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$): поліетилен (18%) (487) > поліетилен (25%) (15,2) > політетрафторетилен (20%) (5,7) \geq поліарилат (20%) (5,6) = полібензоксазол (20%) (5,6) > ароматичний поліамід (20%) (4,8) = поліфенілхіноксалін (20%) (4,8) \geq поліімід (20%) (4,7) > полібензімідазол (20%) (4,2) \geq поліоксадіазол (20%) (4,1); (7.12)

б) за типом вуглецевого волокна ці співвідношення мають наступний вигляд в режимі:

■ **надграничних навантажень**

(за $\bar{J}_1, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$): ВМН-4 (106,3*) \geq УТМ-8 (104,6*) \geq ТГН-2м (103,8*); ВМН-4 (63,2**) \geq УТМ-8 (62,0**) ТГН-2м (59,8**) (7.13)

■ **граничних навантажень**

(за $\bar{J}_2, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$): ТГН-2м (54,9*) \geq ВМН-4 (54,3*) \geq УТМ-8 (53,2*); ТГН-2м (6,5**) \geq ВМН-4 (5,9**) \geq УТМ-8 (5,8**) (7.14)

Із цього витікає, що в режимі надграничних навантажень композити на основі поліетилену, поліарилату та політетрафторетилену мають питому об'ємну інтенсивність зношування від 494 до 86 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, а на основі решти термостійких полімерів – від 43,3 до 10,1 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, при цьому найбільшу зносостійкість мають композити на основі ароматичного поліаміду, а в режимі граничних навантажень найменшу зносостійкість мають композити на основі поліетилену (при цьому збільшення концентрації волокна від 18% до 25% приводить до зростання зносостійкості у 32 рази, для композитів на основі решти полімерів – цей параметр змінюється від 5,7 до 4,1 ($\times 10^{-7}$) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$).

За відносною зносостійкістю $\varepsilon = \frac{J_{II}}{J_K}$ – співвідношення питомих інтенсивностей ненаповненого полімеру та композиту – можна дати оцінку фрикційного зміцнення полімеру за рахунок введення вуглецевих волокон для композитів у мажорантному ряді:

а) за полімером-матрицею в режимі:

■ **надграничних навантажень**

(за $\bar{\varepsilon}_{1(II)} = \frac{J_{III}}{J_{IK}}$): поліілід (20%) (1,11) $<$ полібензімідазол (20%) (3,9) \leq поліфенілхіноксалін (20%) (4,3) $<$ поліарилат (20%) (13,1) $<$ поліетилен (18%) (14,7) $<$ поліоксадіазол (20%) (17,5) \leq полібензоксазол (20%) (17,8) $<$ ароматичний поліамід (20%) (32,6) $<$ поліетилен (25%) (60) $<$ політетрафлуоретилен (20%) (132); (7.15)

■ граничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_2(\Pi) = \frac{J_{2\Pi}}{J_{2K}}$): поліімід (20%) (10,6) < поліетилен (18%) (14,9) < полібензімідазол (20%) (28,0) < поліфенілхіноксалін (20%) (36,0) < ароматичний поліамід (20%) (56,7) ≤ полібензоксазол (20%) (56,8) < поліоксадіазол (20%) (84,4) << поліарилат (20%) (283) << поліетилен (25%) (615) << політетрафторетилен (20%) (2522). (7.16)

б) за типом вуглецевого волокна – наповнювача в режимі:

■ надграничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_1(B) = \frac{J_{1B}}{J_{2K}}$): ВМН-4 (26,6*) < ТГН-2М (29,7*) < УТМ-8 (33,0*)

ВМН-4 (27,9)** < ТГН-2М (31,4)** < УТМ-8 (35,0)** (7.17)

■ граничних навантажень

(за $\bar{\varepsilon}_2(B) = \frac{J_{2B}}{J_{2K}}$): ВМН-4 (247*) < ТГН-2М (281*) < УТМ-8 (584*)

ВМН-4 (273)** < ТГН-2М (311)** < УТМ-8 (648)** (7.18)

Із цього витікає, що під час введення вуглецевих волокон у полімери, максимальне зміцнення спостерігається для композитів на основі м'яких полімерів (політетрафтоетилену (20%) та поліетилену (25%)) і поліарилату (20%), при цьому найбільший ефект виявлений для ПТФЕ, наповненого карбонізованим низькомодульним волокном УТМ-8 ($\bar{\varepsilon}_1 = 142, \bar{\varepsilon}_2 = 4358$), ніж графітованим низькомодульним волокном ТГН-2М ($\bar{\varepsilon}_1 = 123, \bar{\varepsilon}_2 = 1827$) та графітованим високомодульним волокном ВМН-4 ($\bar{\varepsilon}_1 = 132, \bar{\varepsilon}_2 = 1382$), а мінімальне зміцнення характерно для композитів на основі поліімиду ($\bar{\varepsilon}_1 \approx 1,1, \bar{\varepsilon}_2 = 9,2 - 13,3$ для всіх типів волокон). Серед решти полімерів виділяються композити на основі ароматичного поліаміду ($\bar{\varepsilon}_1 = 16,9 - 50,9, \bar{\varepsilon}_2 = 52,9 - 64,3$) з перевагою графітованих волокон, решта полімерів займають проміжні позиції ($\bar{\varepsilon}_1 = 2,5 - 25,8, \bar{\varepsilon}_2 = 21 - 130$).

7.2.3. Залежність механічних і теплофізичних властивостей

карбопластиків від об'ємної частки вуглецевих наповнювачів

На рис. 7.1 показана залежність інтенсивності зношування поліімиду від об'ємної частки вуглецевих дисперсних фаз ϕ . Виявлена така

закономірність: до $\varphi \leq 0,1$ для всіх наповнювачів спостерігається нелінійна залежність $I \sim \varphi$, а при подальшому збільшенні об'ємної частки наповнювача залежність інтенсивності зношування від φ можна описати рівнянням:

$$I_2 = I_0 \exp \ln 10 b_1 \varphi) \quad (7.19)$$

Аналіз зв'язку між I і фізико-механічними та теплофізичними властивостями дозволив встановити загальну закономірність: між інтенсивністю зношування при граничному навантаженні та обмеженому змащуванні і міцністю, модулем пружності при розтягуванні, стиску, згині не встановлено міцного кореляційного зв'язку; існує лінійний зв'язок між змінними I і φ . При цьому максимальний коефіцієнт кореляції для всіх матеріалів спостерігається між величинами I_2 і φ : $r_{1,2} = 0,71$ при критичному значенні $\Gamma_{кр} = 0,423$ (рівень значущості 0,05; число ступенів вільностей 20). При $\varphi > 0,1$ для наповнювачів з високою теплопровідністю (графіт, термооброблений кокс, графітоване волокно) зафіксоване підвищення інтенсивності зношування при збільшенні об'ємної частки наповнювача. Аналогічно змінюється і теплопровідність композиту. Введення в поліімід ($\lambda = 0,35$ Вт/(м·К)) вуглецевого волокна з низькою теплопровідністю ($\lambda = 0,07$ Вт/(м·К)) при $\varphi > 0,1$ спричиняє зменшення інтенсивності зношування і теплопровідності із збільшенням φ . Підтверджує ці висновки і аналогічна залежність $\lg I_2 - \varphi$ для поліімиду, наповненого ароматичним поліамідом, який має меншу теплопровідність ($\lambda = 0,25$ Вт/(м·К)), ніж поліімід.

Зменшення теплопровідності полімерного матеріалу приводить до більш високої температури його поверхні в порівнянні з металічним контртілом. Відповідно підвищується податливість полімеру, що супроводжується збільшенням площі фактичного контакту і зниженням тиску в мастильному шарі. Одночасно знижується ефективна в'язкість мастила полімерної поверхні, що зменшує опір переміщенню і тепловиділенню в шарі оливи. Це добре видно за зменшенням коефіцієнта тертя мащених поверхонь при переході від

полімерів з високою до полімерів з низькою теплопровідністю, при наповненні полімерів речовинами з низькою теплопровідністю, а також по підвищенню коефіцієнта тертя при наповненні полімерів речовинами з високою теплопровідністю. При терті без змащування спостерігається зворотня закономірність: введення графітованих волокон у термотривкі полімери приводить до зниження коефіцієнта тертя від 0,48-0,59 до 0,19-0,28.

7.2.4. Суміші термотривких полімерів

Досліджені суміші термотривких полімерів (табл. 7.3), які мають температуру розкладу вище 663 К і теплопровідність в межах 0,23–0,35 Вт/(м·К). В якості полімеру 1 (матриці) умовно прийнято полімер, за технологією якого перероблювали гібридну композицію. Полімер 2 вважали наповнювачем. Концентрація полімеру 2 в полімері 1 відповідала точці перегину на кривій $\lg I - \varphi$ (рис. 7.1).

Оскільки поліарилат (полімер 1) має температуру переробки $T_{\text{п}} = 543 \pm 10$ К, що нижче температури розм'якшення поліаміду і ароматичного поліаміду, то ця суміш полімерів не утворювала взаєморозчинної системи і, відповідно, отриманий гібридний композит мав низьку зносостійкість (табл. 7.3). Якщо температура переробки полімеру 1 (ароматичний поліамід, $T_{\text{п}} = 613 \pm 5$ К) вища за температуру розм'якшення або плавлення кристалітів полімеру 2 (фторопласт-4, $T_{\text{п}} = 600$ К; фторопласт-40Ш, $T_{\text{п}} = 543$ К), то завдяки низькій адгезії фторполімерів до інших полімерів не відбувається сумісність полімерів і, як наслідок, низька зносостійкість при навантаженні від НВ до $R_{\text{к}1}$. Встановлено, що для суміші ароматичний поліамід–фторопласт інтенсивність зношування знижується при зменшенні розміру частинок фторопласту і наближенні їх форм до кульової (фторопласт-4А – крупні лусочки, фторопласт-4ПН і фторопласт-4 – волокниста форма частинок, фторопласт-40Ш і 4Д – кульова форма частинок) (табл. 7.3).

Полімери, які мають близькі температури переробки, розм'якшення і теплостійкість за Віка при 50 МПа (Тв), утворюють частково сумісні гібриди, які є двофазні колоїдні системи з

поверхнево-розчинними частинками. Властивості таких систем значною мірою визначаються характером їх фазової структури і фізичним станом компонентів.

Такі системи утворюють поліїмід ($T_{\text{п}} = 658 \pm 5 \text{ К}$; $T_{\text{в}} = 543\text{--}553 \text{ К}$), ароматичний поліамід ($T_{\text{п}} = 613 \pm 5 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 553\text{--}563 \text{ К}$), поліоксадіазол ($T_{\text{п}} = 663 \pm 10 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 523\text{--}543 \text{ К}$) і поліфенілхіноксалін ($T_{\text{п}} = 628 \pm 5 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 523\text{--}543 \text{ К}$). Зносостійкість таких сумішей вища інших сумішей полімерів, але нижча ненаповнених полімерів (табл. 8.3). Як видно з табл. 7.3, для таких сумішей інтенсивність зносу нижча в тому випадку, коли $T_{\text{п}}$ полімеру 1 вище $T_{\text{п}}$ полімеру 2. На відмінність механізмів тертя при обмеженому мащенні та при терті без мащення вказують результати дослідження. При терті без мащення збільшення вмісту ароматичного поліаміду в поліїміді (полімери близьких $T_{\text{в}}$) приводить до експоненціального закону збільшення інтенсивності зношування. І, навпаки, при терті з обмеженим (10%) мащенням крива інтенсивності зношування при $N_i = 200 \text{ Н}$ та $N_i = 350 \text{ Н}$ проходить через максимум вмісту 25-32% ароматичного поліаміду.

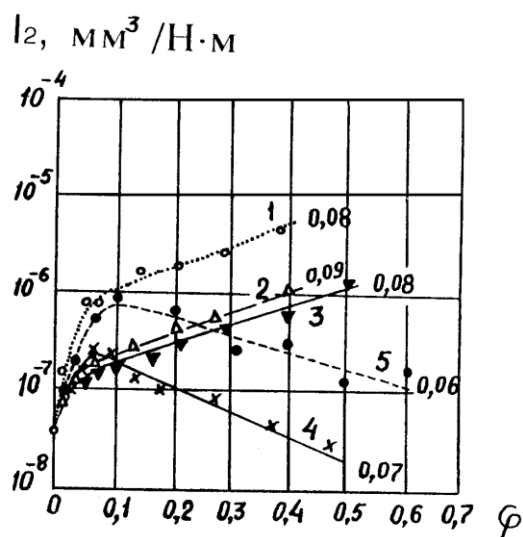


Рис. 7.1. Залежність інтенсивності зношування I_2 поліїмиду ПМ-69 від об'ємної частки наповнювача (φ): 1 – графіт С -1; 2 – кокс; 3 – графітоване волокно ТГН-2м; 4 – вуглецеве волокно УТМ-8; 5 – ароматичний поліамід фенолом С-2.

Тертя при обмеженому (20%) мащенні оливою МС-20. Поруч з кривими приведені середні значення коефіцієнтів тертя.

Таблиця 7.3

Інтенсивність зношування композитів на основі суміші термостійких полімерів при 10%-вій витраті авіаційної оливи МС-20

Композит	Інтенсивність зношування, ($\times 10^{-7}$) мм ³ / (Н·м)	
	I ₁	I ₂
Фторопласт-4Д + 24,3 об.% поліарилату	171±4	171±3
Поліарилат + 13,6 об.% полііміду	106	106
Поліарилат+13,8 об.% ароматичного поліаміду	91	85
Поліфенілхіноксалін+16,1 об.% поліарилату	14,7±0,8	8,9±0,6
Поліімід	1,0±0,05	0,3±0,02
Поліімід + 16,6 об.% поліарилату	11,2	20,6
Поліімід + 10,2 об.% ароматичного поліаміду	11,2	7,8
Поліімід + 15,5 об.% поліоксадіазолу	5,9	2,9
Поліімід + 15,5 об.% поліфенілхіноксаліну	3,2	1,6
Ароматичний поліамід	2,5	1,1
Ароматичний поліамід + 16,3 об.% поліарилату	30±2,5	35±2
Ароматичний поліамід + 29,5 об.% полііміду	18,0	8,0
Ароматичний поліамід + 15,2 об.% поліоксадіазолу	12,3	7,5
Ароматичний поліамід + 15,2 об.% поліфенілхіноксаліну	5,6	4,6
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4А	25,4	43,7
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4ПН	16,3	8,9
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4	8,1	6,8
Ароматичний поліамід + 12,3 об.% фторопласту-40Ш	23,9	5,7
Ароматичний поліамід + 9,6 об.% фторопласту-4Д	57,7	2,2

7.2.5. Вплив графітованих дисперсних фаз

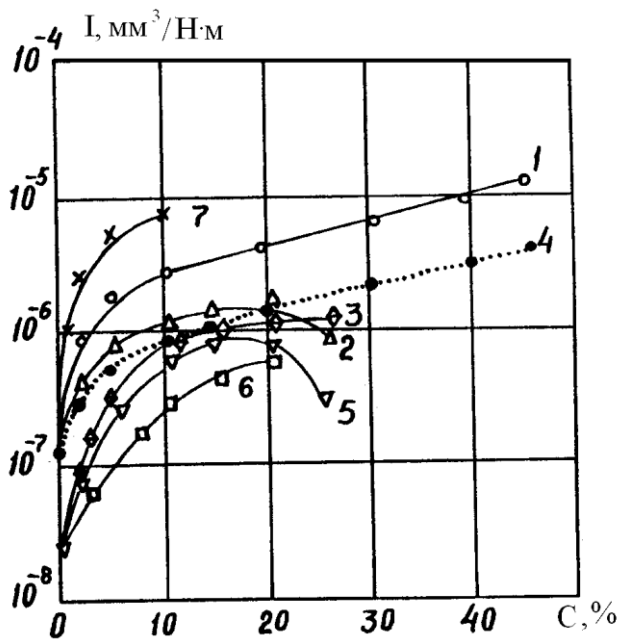
Розупорядкування поверхні композиту підвищує теплопровідність і, відповідно, інтенсивність зношування. Але одночасно може змінитися адсорбційна здатність поверхні тертя. Для перевірки цього в поліімід вводили речовину однієї природи: графіт колоїдний С-1, графіт з міжшаровою сполукою FeCl₃ (ШСГ) і термічно розщеплений графіт (ТРГ). ШСГ отриманий при взаємодії графіту з FeCl₃ і характеризується великими товщинами заповненого шару і періодами ідентичності вздовж вісі с. ТРГ отриманий обробкою графіту хлорною кислотою з наступним спінюванням при 1270 К до об'єму, який перевищує об'єм вихідного графіту в 100-200 разів. ТРГ характеризується віяловим розташуванням розщеплених графітових пластинок, які зсунуті по гвинтовій лінії, і у 20-100 разів більш низькою теплопровідністю, ніж вихідний графіт. В ряду графітів С-1, ШСГ, ТРГ збільшується ступінь розупорядкування структури,

адсорбційна здатність і знижується теплопровідність графітів і композитів на їх основі (рис. 7.2а). Як видно з рис.7.2, в такому ж порядку наповнювачів знижується також інтенсивність зношування композиту. Для остаточного виявлення вирішального фактору (адсорбція або теплопровідність) у наповнений вуглецевими волокнами поліамід додатково вводили речовину аеросил А-300 з питомою поверхнею частинок $300 \text{ м}^2/\text{г}$ і відповідною адсорбційною здатністю. У цьому випадку інтенсивність зношування при обмеженому мащенні різко зростала (рис. 7.2а, крива 7 та рис. 7.2б, криві 7,8). При терті без мащення (рис. 7.2б, криві 9,10) крива інтенсивності зношування проходить через мінімум 1,65–1,35% вмісту аеросилу А-300.

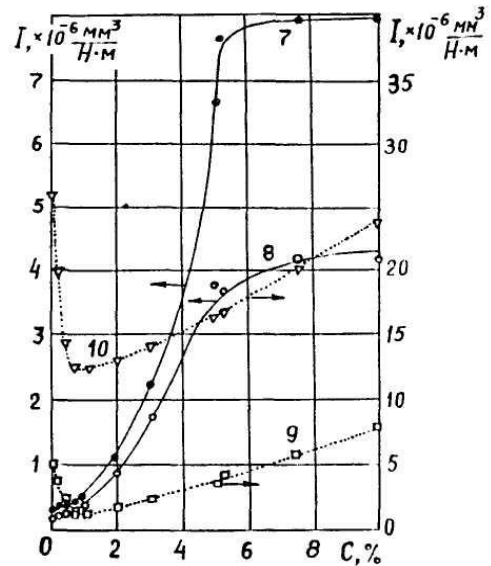
Таким чином, гетерогенна структура композиту, яка виникає при наповненні термотривких полімерів волокнистими і порошковими твердими речовинами або в процесі гібридизації полімерної матриці, сприяє зниженню зносостійкості матеріалу. Розупорядкування кристалічної структури графіту або турбостратної структури вуглецевих волокон призводить до підвищення зносостійкості композиту, що в більшій мірі пов'язане із зниженням теплопровідності, ніж з підвищенням адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів.

Безперечно, на ці процеси впливають такі явища, як утворення частинками високодисперсних графітів або дроблених волокон ланцюжкових структур і полімерів тертя.

Так, частинки колоїдного графіту С-1 утворюють ланцюжкові структури за концентрацією $c \geq 30\%$, графіту ТРГ практично від $c \geq 0,1\%$, що відбивається на теплопровідності композиту: графіт ТРГ з відносно низькою теплопровідністю утворює полімерні композити з високою теплопровідністю вже при низьких концентраціях. З підвищенням температури зростає теплопровідність термотривких полімерів та композитів на їх основі, що знижує ефективність обмеженого мащення.



а



б

Рис.7.2. Залежність інтенсивності зношування (I) (а,б) полііміду ПМ-69 (1–6) та композиту на основі ароматичного поліаміду + 20% графітованого волокна ТГН-2м (7–10) від вмісту наповнювача (с): 1,4 – колоїдний графіт С-1; 2,5 – графіт з міжшаровою сполукою $FeCl_3$; 3,6 – термічно розщеплений графіт; 7–10 – аеросил А-300; 4' – теоретична крива; 1–8 – тертя при 10% витраті оливи МС-20; 9–10 – тертя без мащення; 1-3, 8, 10 – $I_1 (S_1)$; 4-7, 9 – $I_2 (S_2)$.

Висновки до розділу 7

1. Рівень показників фізико-механічних властивостей підвищується під час наповнення термостійких полімерів вуглецевими волокнами, отриманими з гідратцелюлози або кополімерів гідратцелюлози та поліакрилонітрилу, ніж чистого поліакрилонітрилу, і тим більше, чим нижча кінцева температура термообробки органічних волокон та в середовищі метану, ніж азоту. При цьому фізико-механічні властивості самих вуглецевих волокон мало впливають на аналогічні характеристики полімерних композитів.

2. Тип вуглецевого волокна та природа термостійкого полімеру (окрім м'яких полімерів) мало впливають на величини коефіцієнтів тертя в режимі надграничних та граничних навантажень при терті без мащення, при цьому коефіцієнт антифрикційності залежить від природи полімерів і мало залежить від типу вуглецевого волокна.

3. Серед ненаповнених термостійких полімерів зносостійкість твердих жорстколанцюгових значно вища, ніж м'яких в режимі надграничних навантажень при терті без мащення, і, найбільша для ароматичного полііміду.

4. Максимальне антифрикційне зміцнення за зносостійкістю при терті без мащення термостійких полімерів під час введення вуглецевих волокон спостерігається для композитів на основі м'яких полімерів (максимальне для політетрафторетилену), а мінімальне – для композитів на основі ароматичних поліімідів, при цьому карбонізовані волокна більш ефективні, ніж графітовані, а вуглецеві волокна на основі гідратцелюлози ефективніші, ніж на основі поліакрилонітрила.

5. Показано, що гетерогенна структура композиту, яка виникає при наповненні термостійких полімерів волокнистими і порошкоподібними твердими речовинами або в процесі гібридизації полімерної матриці, сприяє зниженню зносостійкості матеріалу в умовах граничних навантажень та обмеженого мащення. Розупорядкування кристалічної структури графіту або турбостратної структури вуглецевих волокон призводить до підвищення зносостійкості композиту, що більшою мірою пов'язане із зниженням теплопровідності, ніж з підвищенням адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів та утворенням впорядкованих граничних шарів і полімерів тертя на полімерних поверхнях.

7. Знайдено, що між інтенсивністю зношування та теплопровідністю існує лінійний зв'язок з підвищенням теплопровідності композиту зношування зростає при обмеженому мащенні та знижуються при терті без мащення.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Коефіцієнти теплоємності і теплопровідності політетрафлуоретилену, ароматичного поліаміду і поліїміду, та твердих колоїдних систем на їх основі зростають із збільшенням температури.

2. Вводячи у склад твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду, поліїміду та політетрафлуоретилену порошки графітів з різною дисперсністю і зольністю чи високодисперсні вуглецеві волокна з різною структурою та ступенем графітації отримані системи із заданим коефіцієнтом теплопровідності.

3. Під час дослідження концентраційних залежностей теплопровідності твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліїміду виявлено, що за вмісту дисперсної фази до 20% розрахунки теплопровідності за моделлю Нільсена найбільше наближені, а за моделями Максвелла-Ейкена, Дульнева, Оделевського віддалені від експериментальних даних.

4. Із застосуванням математичного планування експерименту виявлені закономірності зношування зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду, з дисперсною фазою з вуглецевих волокон, графітованих за температури 2673 К, базальтових волокон та колоїдного графіту С-1 і їх зв'язок з теплофізичними властивостями в залежності від типу і концентрації дисперсної фази. На основі отриманих даних з метою прогнозування області застосування і експлуатаційних властивостей встановлено кореляційний зв'язок між результатами теплофізичних і трибологічних досліджень.

5. За результатами досліджень встановлений взаємозв'язок між розмірами частинок, їх формою та розподілом за розмірами, концентрацією, ступенем графітації, теплопровідністю дисперсної фази та теплопровідністю дисперсійного середовища на основі політетрафлуоретилену і ароматичного поліаміду. Теплопровідність твердих колоїдних систем в першу чергу визначається середнім розміром сферичних та волокнистих частинок дисперсної фази та їх розподілом за розмірами, при цьому чим менший середній розмір та вузьчий розподіл за розмірами частинок дисперсної фази, тим більша теплопровідність твердої

колоїдної системи і тим більша залежність її від вмісту дисперсної фази. За рівних інших параметрів теплопровідність твердих колоїдних систем визначається теплопровідністю дисперсної фази, а для вуглецевих волокон – ще й ступенем графітації. Для твердих колоїдних систем з дисперсною фазою, що має низьку теплопровідність волокниста форма частинок дисперсної фази дає найбільшу теплопровідність колоїдній системі. Аналіз експериментальних та розрахункових даних показав, що для визначення коефіцієнта теплопровідності досліджених твердих колоїдних систем за об'ємного вмісту дисперсної фази менше 28% перевагу слід віддати моделі Нільсена.

6. З метою обґрунтування ступеня деформації, необхідного для надання твердим колоїдним системам на основі політетрафлуоретилену яскраво виражених анізотропних теплофізичних властивостей, досліджено теплопровідність деформованих матеріалів. Встановлено, що у напрямку деформації розтягу теплопровідність зростає, а у напрямку деформації стиску зменшується, досягаючи мінімального порогового значення при 45%-вому наповненні. Таким чином, деформуючи до певного ступеня тверді колоїдні системи на основі політетрафлуоретилену можна керувати їхньою теплопровідністю, отримуючи дисперсні системи з чітко вираженою анізотропією теплопровідності. Результати цієї роботи можуть бути використані для вибору оптимальних конструктивних рішень при проектуванні і розробці технології виготовлення деталей із досліджуваних матеріалів із врахуванням конкретних умов їх експлуатації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Авдеенко М.А. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода / М.А. Авдеенко, В.Д. Белогорский, Г.Н. Багров и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
2. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Айнбиндер С.Б. Антифрикционные свойства композиций на основе полимерных материалов, наполненных относительно твердыми наполнителями // Трение и износ. – 1982. – Т.3.– №4. – С. 610-620.
4. Айнбиндер С.Б. Введение в теорию трения полимеров/ С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина – Рига: Зинатне, 1978. – 224 с.
5. Айреман К. Зависимость теплопроводности полимеров от их строения, температуры и предыстории [Текст.: моногр.] / К. Айерман // Химия и технология полимеров. – 1962. – № 7. – С. 53-56.
6. Антифрикционная композиция флубон-15: А.с. 1244933, С08J5/16, С08L27/18 / [Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С.Кононюк].– № 3697338; Заяв. 30.11.83; Опубл. 1986. – Бюл. № 26.
7. Антифрикционные термостойкие полимеры / [Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов]. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
8. Антифрикционный материал: А.с. 1467893 СССР, МКИ В32В3/12; D04C5/00, F16C33/12. / [Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник, А.М. Сиренко]. – Опубл. 1988.
9. Антифрикционный материал: А.с. 1635523 СССР, МКИ С08J5/16; С08L27/18; С08K13/00. / [Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Ящук]. – Опубл. 1990.
10. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В.

Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.11. – № 1. – 2010. – С. 224-239.

11. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1978. – 320с.

12. Бабицкий Ю.М. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии / Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский // Изв. АН СССР. – Сер. Неорганические материалы. – 1985. – Т.21, №5. – С.739-743.

13. Бажант В. Силиконы / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски – Москва: Госхимиздат, 1960. – 710 с.

14. Базюк Л.В. Вплив параметрів графітів на антифрикційні та механічні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду // «Наукові дослідження – теорія та експеримент ‘2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 19-21 травня 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.9. – С. 84-85.

15. Базюк Л.В. Вплив типу і форми наповнювачів на теплофізичні властивості композитів на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду / Л.В. Базюк, В.П. Свідерський // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. V. – С. 47-54.

16. Базюк Л.В. Залежність зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів графітів / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. XI Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Дніпропетровськ, 1-5 жовтня 2007. – Дніпропетровськ: Інститут хімії високомолекулярних сполук, 2007. – С. 74.

17. Базюк Л.В. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. VI Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС-

2008». – м. Київ, 30 вересня –3 жовтня 2008. – Київ: Інститут ВМС НАН України, 2008. – С. 74.

18. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №4.– 2011. – С. 1026-1038.

19. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №1.– 2012. – С. 244-258.

20. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2011. – Вип. XIII. – С. 102-121.

21. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XIV. – С. 130-148.

22. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №2.– 2012. – С. 528-543.

23. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано–Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XV. – С. 109-131.

24. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Химия, 1972. – 240 с.

25. Басов В.П. Хімія / В.П. Басов, В.М. Радіонов – Київ: Каравела, 2005. – 320с.
26. Белий В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. – Москва: Наука, 1972. – 204 с.
27. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов /Пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского / Под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408с.
28. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус – Ленинград: Наука, 1983. – 328 с.
29. Білий О.В. Фізична і колоїдна хімія / О.В. Білий, Л.М. Біла. – Київ: Вища школа, 1981.-128 с.
30. Богатин О.Б. Идентификация эффективного коэффициента теплопроводности композиционных покрытий / О.Б. Богатин, Н.П. Старостин // Трение и износ. – 1988. – Т.9.– №4. – С. 642-646.
31. Болотин В.В. // Механика полимеров, 1975. – №1. – С. 126-133.
32. Боуден Ф.П. Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. под ред. И.В. Крагельского. / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.
33. Браутман Л. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. /Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока. – Москва: Мир, 1978. – Т.5. – 486 с.
34. Будник А.Ф. Критерий выбора наполненных полимеров для узлов трения с абразивом/ А.Ф. Будник, Е.И. Бондаренко // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Обеспечение надежности узлов трения машин». Ворошиловград, 1988. – С.79.
35. Будник А.Ф. Проблемы повышения абразивостойкости полимерных материалов / Тез. докл. науч.-техн. конф. «Применения композиционных материалов в узлах трения технологического оборудования». – Хмельницький, 1986. – С. 6-7.
36. Будник А.Ф. Пути повышения абразивной стойкости наполненных полимеров / Тез. докл. III Всесоюзн. науч.-техн. конф.

«Композиционные полимерные материалы – свойства, производство и применение». – Москва, 1987. – С. 79.

37. Будник А.Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена: Дис. ... канд. техн. наук. Ин-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1993. – Київ. 132с.

38. Будницкий Ю.М. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов. (сост.) / Ю.М. Будницкий, Г.М. Данилова-Волковская – Москва: Изд-во РХТУ, 2003. – 19 с.

39. Булгак И.А. Интеркалированные графиты / И.А. Булгак, А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1986. – 3с.

40. Бунин К.П. Графитизация / К.П. Бунин, А.А. Баранов. // БСЭ. – 1972. – №7. – С.261.

41. Василенко С.М. Основи тепломасообміну: Підручник / С.М. Василенко, А.І. Українець, В.В. Ольшевський – Київ: НУХТ, 2004.– 250 с.

42. Власов В.М. Работоспособность упроченных трущихся поверхностей. / В.М. Власов. – Москва, 1987. – С.5.

43. Волков С.Д. Статистическая механика композитных материалов. / С.Д. Волков, В.П. Ставров. – Минск: Белорус. Гос. ун-т, 1978. – 206с.

44. Волокнистые композиционные материалы /Пер. с англ. Г.С.Петеленой, И.Л. Светловой; под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: Мир, 1967. – 284с.

45. Волощук М.Ю. Теплофізичні властивості антифрикційних матеріалів на основі термостійких полімерів / М.Ю. Волощук, Л.В. Базюк // Тези допов. ІХ Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». – м. Київ, 14-16 травня 2008р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т. Г. Шевченка, 2008. – С. 196.

46. Вплив концентрації вуглецевого, базальтового волокон і графіту на теплопровідність та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П.

Свідерський, С.М. Тараненко // Полімерний журнал. – 2006. – Т.28, №3. – С. 214-222.

47. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення композитів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Матеріали V Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – м. Київ, травень 2010 р.: Київ: НТУУ «КПІ», 2010. – С. 91-92.

48. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Орієнтовані карбопластики / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 2. – С. 317-326.

49. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Карбопластики за ХМА-технологією / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 4. – С. 692-701.

50. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів. Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.

51. Глазов В.М. Основы физической химии / В.М. Глазов – Москва: Высшая школа, 1981. – 456 с.

52. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. / В.І. Гомонай – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.

53. Горшков В.И. Физическая химия / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – Москва: Издательство Московского университета, 1986. – 263 с.

54. Горяинова А.В. Фторопласты в машиностроении / [А.В. Горяинова, Г.К. Божков, М.С. Тихонова] – Москва: Машиностроение, 1971. – 232с.

55. Графитованная ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сіренко // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Катря Молдовеняскэ, 1975. – С.56-60.

- 56.** Гриневич Р.В. Специализированные машины трения / Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 33-36.
- 57.** Даниэльс Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Оберти. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.
- 58.** Дослідження зносостійкості і теплопровідності деформованого композиційного матеріалу флубон-15 // Сіренко Г. О., Вельбой В. П., Кириченко Л. М., Свідерський В. П. Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля „Проблеми сучасного машинобудування”. – Хмельницький: ТУП. – 1996. – С. 83-84.
- 59.** Дудукаленко В.В. Выбор структуры трехфазного карбопластика для износостойких уплотнений / В.В. Дудукаленко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Сб. науч. Трудов «Химическое машиностроение: расчет, конструирование, технология». – Киев, 1992. – С. 94-100.
- 60.** Дудукаленко В.В. О пластических свойствах материала, содержащего пластинчатые включения. / В.В. Дудукаленко, Н.Н. Лысач // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. – №1. – 1980. – С. 103-109.
- 61.** Дудукаленко В.В. О пластичности композиционного материала, содержащего сферические включения. / В.В. Дудукаленко, В.В. Мешков // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. №5. – 1983. – С. 109-112.
- 62.** Дудукаленко В.В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей. / В.В. Дудукаленко // СФ ХПИ, Сумы, 1990. – С. 1-10.
- 63.** Дудукаленко В.В., Минаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. ПММ, 1970. – Т.34. – Вып. 5. – С. 942-944.
- 64.** Дудукаленко В.В., Шаповалов С.П. // Применение композиционных материалов на полимерной и металлической матрицах. – Пермь, 1985. – С.23-24.
- 65.** Дульнев Г.Н. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. 1. Базовая модель неоднородной среды / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1983. –Т. 45. – № 3. – С. 443-451.

- 66.** Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Ленинград: Энергия, 1974. – 264с.
- 67.** Дульнев Г.Н. К определению проводимости в наполненных гетерогенных системах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1979. – Т. 37, № 2. – С.657-660.
- 68.** Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия. / [К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова] – Москва: Высшая школа, 1990.
- 69.** Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии. / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
- 70.** Зажигаев Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. / [Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков] – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.
- 71.** Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10. – № 4. – С.929-934.
- 72.** Залежність інтенсивності зношування композитів від природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна під час тертя без мащення / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 84-85.
- 73.** Залежність теплофізичних властивостей від температури для багатокомпонентної композиції на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 3. – С. 486-494.
- 74.** Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей композиційних матеріалів з концентрацією багатокомпонентних

- наповнювачів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 2. – С. 357-366.
- 75.** Зеленев Ю.В. // Заводская лаборатория. – 1969. – 29. – С. 86-88.
- 76.** Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник. / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 2000. – 320 с.
- 77.** Зиновьев Е.В., Левин А.Л., Бородулин М.М., Чичинадзе А.В. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник / Под ред. А.В. Чичинадзе. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208 с.
- 78.** Ивлев Д.Д. Теория идеальной пластичности. / Д.Д. Ивлев. – Москва: Наука, 1966. – С.5.
- 79.** Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
- 80.** Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. – Москва: Мир, 1982. – 278 с.
- 81.** Исикава Т. Углеродные волокна. / Т. Исикава. – Хёмэн, 1970. – Т.9. – № 8. – С. 543-560.
- 82.** Использование компьютерной системы для исследований температурных зависимостей теплофизических характеристик материалов / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, С.В. Балашов, А.А. Балашов // Компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах: Материалы международной научно-практической конференции, Новочеркасск, 25 ноября 2000 г. – Новочеркасск: Набла, 2000. – Ч.5. – С. 19-20. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / С.В. Балашов, Н.П. Жуков, В.И. Ляшков, Н.Ф. Майникова, В.В. Орлов // Вестн. ТГТУ, 2001. – Т.7. – №1. – С. 35-43.
- 83.** Использование ламинарных соединений графита с хлористым железом в качестве наполнителя полимерных систем / В.В. Коршак, М.Е. Вольпин, И.А. Грибова и др. // Пласт. массы. – 1973. – № 1. – С. 20-23.
- 84.** Исследование влияния напряженности электростатического поля и содержания коллоидного графита на теплопроводность

фторопласта / И.А. Бубликов, П.А. Бударин, А.Н. Шевейко, Ж.И. Беспалова, Л.Г. Мирошниченко // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: 2 Международная научно-техническая конференция, Вологда. – 19-22 апр., 2000: Материалы конференции. – Ч.1. Вологда: Изд-во ВоГТУ, 2000. – С. 139-142.

85. Ільницький Р. В. Електрохімічна інтеркаляція нанодисперсного діоксиду титану літієм. – Канд. дис. кандидата фізико-математичних наук. – Івано–Франківськ: Прикарп. нац. ун–т ім. Василя Стефаника. – 01.04.2004. – Фізика колоїдних систем. – 165 с.

86. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія / Л.І. Каданер – Київ: Вища школа, 1983. – 287 с.

87. Караванович Л.В. Аналіз концентраційної залежності теплопровідності композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену, ароматичного поліаміду і полііміду / Л.В. Караванович, В.П. Свідерський // Тези доповід. X Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 12-14 жовтня 2004. – Київ: Інститут хімії ВМС, 2004. – С. 207.

88. Караванович Л.В. Вплив природи, дисперсності графітів на теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі полііміду ПМ–69 // Тези допов. V Регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – м. Дніпропетровськ, 2-4. 06. 2003р. – Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний ун-т, 2003. – С. 77.

89. Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних полімерних матеріалів // Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 20-21. 05. 2003р. – Київ: НАНУ, 2003. – С. 127.

90. Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену з різними наповнювачами // Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – м. Київ, 21-22. 05. 2003р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т. Г. Шевченка, 2003. – С. 26-27.

- 91.** Караванович Л.В. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі поліімідів та ароматичних поліамідів, наповнених порошком графіту і вуглецевими волокнами // Тези допов. Звітної наукової конференції викладачів, аспірантів кафедр та студентів Прикарпатського ун-ту імені Василя Стефаника за 2002р. – м. Івано-Франківськ, 15-23. 04. 2003р. – Івано-Франківськ: Прикарпатський ун-т імені Василя Стефаника, 2003. – С. 37.
- 92.** Караванович Л.В. Теплофізичні властивості політетрафторетилену з двокомпонентним наповнювачем / Лілія Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – К.: Українська видавнича спілка, 2004. – Вип. 4. – С. 67-71.
- 93.** Караванович Л.В., Тараненко С.М. Встановлення кореляційного зв'язку між антифрикційними та теплофізичними властивостями багатокомпонентної полімерної композиції / Л.В. Караванович, С.М. Тараненко // Тези допов. I Міжнародної науково-технічної конференції студентів і аспірантів «Хімія і сучасні технології». – м. Дніпропетровськ, 26-28. 05. 2003р. – Дніпропетровськ: Український державний хіміко-технологічний ун-т, 2003. – С. 110-111.
- 94.** Карапєтьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапєтьянц, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1981. – 632 с.
- 95.** Карапєтьянц М.Х. Химическая термодинамика. / М.Х. Карапєтьянц. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.
- 96.** Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник. Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.
- 97.** Качанов Л.М. Основы теории пластичности. / Л.М. Качанов. – Москва: Наука, 1969. – С.5.
- 98.** Киреев В.А. Краткий курс физической химии. / В.А. Киреев. – Москва: Химия, 1978. – 624 с.
- 99.** Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев – Москва: Химия, 1975. – 776 с.
- 100.** Кнорре Д.Г. Физическая химия / [Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов] – Москва: Высш. шк., 1981. – 328 с.
- 101.** Кобец Л.П. // Механика полимеров. – 1978. – № 3. – С. 430-436.

- 102.** Кобец Л.П. // Механика полимеров. –1978. – №6. – С. 1005-1010.
- 103.** Коваленко Н.А. Исследование физико-механических свойств композиций на основе ПТФЕ с углеродными наполнителями / Н.А. Коваленко, И.М. Черский // Мех. композ. матер. – 1991. – №1. – С. 14-19.
- 104.** Комисаров Ю.А. Математическое моделирование тепло- и электропроводности структурно-неоднородных полимерных композиций / Ю.А. Комисаров, Ю.В. Зеленев, К.Б. Тлебаев // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент. 2003: Тезисы докладов. – Т.3. – Казань: Типограф. «Центр операт. печ.», 2003. – С. 414.
- 105.** Композиционные материалы. [Справочник] / Под ред. Д.М. Карпиноса. – К.: Наук. думка, 1985. – 592с.: 57 ил., 319 табл. – Библиогр.: С. 564-588 (505 назв); Предм. указ.: С. 589-592.
- 106.** Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. / А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974. – 376с.: ил. (191 рис.). – Табл. 68. – Список литературы: в конце разд. (539 ссылок).
- 107.** Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. / О.І. Кононський – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
- 108.** Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн – Москва: Наука, 1978. – 832 с.
- 109.** Коршак В.В. Термостойкие полимеры. –Москва: Наука, 1969. –С.12-14.
- 110.** Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – Москва: Наука, 1970. – 420 с.
- 111.** Костенко Г.М. Технічна термодинаміка. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420 с.
- 112.** Коттрел А. Прочность материалов / А. Коттрел // Механические свойства новых материалов. – Москва: Мир, 1996. – С. 7-20.
- 113.** Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ. / [И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов] – Москва: Машиностроение, 1987. – С.5.

- 114.** Крагельский И.В. Трение и износ. – 2-е изд. перераб. и доп. / И.В. Крагельский – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
- 115.** Краснов А.П. Химическое строение полимеров и триботехнические превращения в полимерах и наполненных системах / А.П. Краснов, И.А. Грибова, А.Н. Чумаевская // Трение и износ. – 1997. – Т.18. – №2. – С. 258-279.
- 116.** Краснов К.С. Физическая химия. / К.С. Краснов. – Москва: Высш. шк., 1995. – Ч.1. – 512с.; Ч.2. – 332 с.
- 117.** Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия. / [И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый] – Киев: Вища шк., 1983. – 296 с.
- 118.** Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.
- 119.** Краткий справочник химика. – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: С.548. – Предмет. указ.: С. 549-559.
- 120.** Крейт Ф. Основы теплопередачи / Ф. Крейт, У. Блэк – Москва: Мир, 1983.– 512 с.
- 121.** Крыжановский В.К. Износостойкие реактопласты. / В.К. Крыжановский. – Москва: Химия, 1984. – С.3.
- 122.** Кузишин О.В. Формування та властивості наноплівки з неорганічних та органічних рідин на металевих поверхнях під час динамічного контакту при надвисоких тисках // Дис. на здоб. наук. ст. к.ф.-м. н. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2014. – Додатки: С. 8-21.
- 123.** Кузьмин А.А. О выборе критериев оценки герметизирующей способности полимерных материалов / А.А. Кузьмин, А.С. Тимощук // Рук. деп. в НИИТЭХИМ №465 ХП-Д-81. – С. 3.
- 124.** Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. – Москва: Химия, 1964-66. - Т. 1 – 624с.; Т. 2 – 656с.
- 125.** Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе – Москва: Атомиздат, 1979.– 416 с.

- 126.** Лабай В.Й. Тепломасообмін / В.Й. Лабай. – Львів: Тріада-Плюс, 1998. – 255 с.
- 127.** Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов [для научн. работников, инжен. и констр., работ. в области физики тв. тела, физ. металлург., механики, физикохимии, технологии неорг. материалов, а также для препод. и студ. старших курсов техн. факультетов] / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – К.: Наук. думка, 1985. – 438с.: 75 ил., 294 табл., приложения: С. 400–413. – Библ. список: С. 414-430 (317 назв).
- 128.** Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
- 129.** Левин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. МТТ, 1976. – №6. – С. 137-145.
- 130.** Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева – Киев: Наук. думка, 1972. – 196 с.
- 131.** Ліпатніков В.Є. Фізична і колоїдна хімія. / В.Є. Ліпатніков, К.М. Козаков. – Київ: Вища шк., 1983. – 198 с.
- 132.** Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. / А.Б. Лукьянов – Москва: Химия, 1988. – 288 с.
- 133.** Лыков А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков – Москва: Энергия, 1972. – 560 с.
- 134.** Люпис К. Химическая термодинамика материалов. / К. Люпис – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.
- 135.** Макеев В.В. Теплоемкость неупорядоченных систем с сильными кулоновскими корреляциями. // Труды 6 Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган, 21-24 окт. 2002 г. – Курган: Изд-во Курган гос ун-та, 2002. – С. 57.
- 136.** Мартинсон Е.Н., Плещенко Е.Г. Вакуумные материалы. // БСЭ. – Т.4. – 1971. – С.245-246.

- 137.** Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. / П.М. Маршев. – Москва: Высшая школа, 1967. – 151 с.
- 138.** Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы. – 1974. – Т.10, №2. – С.2240-2241.
- 139.** Методика статистичних оцінок ступенів лінійності (нелінійності) кореляційних зв'язків та адекватності математичних моделей при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 21-23.
- 140.** Методика статистичних оцінок ступенів прийняття або відкидання нульових гіпотез відносно закону розподілу та рівності двох дисперсій і середніх при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент '2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 18-20 травня 2009. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2009. – Т.8. – С.34-37.
- 141.** Методика статистичних оцінок ступенів рівності ряду генеральних дисперсій та математичних сподівань при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Розвиток наукових досліджень' 2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 23-25 листопада 2009 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т. 6. – С. 51-54.
- 142.** Методы определения физико-механических и теплофизических свойств углеродных волокон в продольном и поперечном направлениях / П.И. Золкин, Х.М. Аберяхимов, И.А. Дмитриев, И.М. Маркелова // Моск. междунар. конф. по композитах, 14-16 ноября 1990г. – Тез. допов. – Ч.1. – Москва: 1990. – С. 169-170/
- 143.** Михеев М.А. Основы теплопередачи. 2-е изд. / М.А. Михеев, И.М. Михеева – Москва: Энергия, 1977.– 344 с.

144. Мідак Л.Я. Фізико-хімічні та антифрикційні властивості композитів термотривких полімерів під час взаємодії з титановими сплавами. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарпат. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2006. – 240с.

145. Мідак Л.Я. Формування тонких плівок з політетрафторетилену на металевих поверхнях / Л.Я. Мідак, Л.В. Базюк // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – м. Івано-Франківськ, 7-12 травня 2007. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – Т.2. – С. 121-122.

146. Мікульонок І.О. Полімерні композиційні матеріали. Визначення теплофізичних властивостей. – Хім. пром-сть України. – 2003. – №5. – С.25-28.

147. Многомодельный метод неразрушающего теплофизического контроля структурных превращений в полимерных материалах / М.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Ю.Л. Муромцев, С.А. Чех // Вестн. ТГТУ. – 2003. – Т.9. – №2. – С. 4-35.

148. Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, А.Г. Ковальова – Львів: Світ, 1994. – 270 с.

149. Мюллер П. Таблицы по математической статистике. / [П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм]. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.

150. Налимов В.В. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов. / В.В. Налимов, Н.А. Чернова – Москва: Наука, 1965. – 340 с.

151. Некоторые физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе фторопласта-4 и кокса / В.М. Барановский, А.А. Хомик, Т.В. Ляшко, С.И. Бондаренко и др. // Трение и износ. – 1990. – Т.11.– №5. – С. 878-881.

152. Николаев Л.А. Физическая химия. / Л.А. Николаев, В.А. Тулупов – Москва: Высшая школа, 1967. – 523 с.

- 153.** Никулин И.Л. Стенд для определения теплофизических характеристик материалов // Вестн. ПГТУ прикл. мат. и мех., 2004. – №1. – С. 19-21.
- 154.** Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен – Москва: Химия, – 1978 – 230 с.
- 155.** Новиков И.И. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах / И.И. Новиков, В.П. Захаренко, Б.С. Ландо – Ленинград: Машиностроение, 1981. – 238 с.
- 156.** Нурканов Е.Ю. Компьютерное моделирование плотной упаковки композиционных материалов / Е.Ю. Нурканов, Р.М. Кадушников, Д.А. Бекетов // Уральский государственный технический университет – УПИ. Электромеханика и управляемые электромеханические системы: Вестник Уральского государственного технического университета. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2000. – С. 241-244.
- 157.** О шаровом температурном поле внутри тела кубической формы / Т.А. Семенова, В.М. Фокин, Г.П. Бойков // Вестн. Волгоград. гос. архит.-строит. акад. – Сер. тех. науки. – 2001. – №1. – С. 126-127.
- 158.** Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // Техн. физики. – 1951. – Т.21. – №6. – С.667-685.
- 159.** Определение оптимального расхода смазки цилиндров установок полиэтилена / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – № 1. – С. 19-21.
- 160.** Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // «Розвиток наукових досліджень' 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 46.

- 161.** Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3.– 2011. – С. 727-747.
- 162.** Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел / Пер. с англ. А.А. Абрикосова / Р. Пайерлс. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – 259 с.
- 163.** Паншин Ю.А. Фторопласты / [Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская] – Ленинград: Химия, 1978. – 231 с.
- 164.** Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / [К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шеффер и др.] – Москва: Мир, 1977. – 287 с.
- 165.** Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.
- 166.** Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. / О.М. Полтораки. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320 с.
- 167.** Прогнозирование теплофизических свойств полимерных композиционных материалов с учетом модельных представлений / В.М. Барановский, С.В. Темникова, А.В. Черенков, Т.П. Зеленева, Ю.В. Зеленева // Пласт. массы. – 2004. – №3. – С. 13-18.
- 168.** Протодьяков И.А. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. / И.А. Протодьяков, С.Р. Богданов. – Ленинград: Химия, 1983. – 400с.
- 169.** Свідерський В.П. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна. / В.П. Свідерський, О.І. Федоришин // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія. – № 1. – 2001. – С. 118-132.
- 170.** Свідерський В.П. Дослідження теплофізичних властивостей поліімиду, наповненого графітовими матеріалами / В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія.– К.: Українська видавнича спілка, 2002. – Випуск 2. – С. 70-75.

- 171.** Свідзинський А.В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. / А.В. Свідзинський. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83 с.
- 172.** Свойства конструктивных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В. П. Соседа. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
- 173.** Семиохин И.А. Физическая химия. / И.А. Семиохин. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
- 174.** Сенатрев А.Н. К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЭ / А.Н. Сенатрев, В.А. Смуругов, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 1991. – Т.12. - №6. – С. 1023-1027.
- 175.** Сигорский В.П. Математический аппарат инженера / В.П. Сигорский. – Київ: Техніка, 1977. – 768 с.
- 176.** Сиренко Г.А. Абразивное изнашивание наполненных полимеров в уплотнительных узлах нефтегазового и нефтехимического оборудования / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. 5 Всесоюзн. науч.-техн. совещания по уплотнительной технике. – Сумы, 1988. – С. 43.
- 177.** Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Межвуз. сб. “Машиностроение и металлообработка”.– Киев: «Вища школа», 1977.– №20.– С.44-45.
- 178.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики для износостойких уплотнений средс абразивом / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Современные проблемы триботехнологии. Николаев, 1988. – С.125-127.
- 179.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. / Г.А. Сиренко – Киев: Техника, 1985. – 195 с.
- 180.** Сиренко Г.А. Стратегия создания абразивостойкого композиционного материала, смоделированного сферическими и эллипсоидными частицами / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник // Сб. науч. трудов «Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем. – Киев, 1990. – С. 20-26.

- 181.** Сиренко Г.О. Теплопроводность углетекстолитов / Г.О. Сиренко, О.С. Дробот, В.П. Свидерский // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – Т.22, №1. – С. 43-46.
- 182.** Сирено Г.А. Управление физико-химическими характеристиками композитных материалов с целью повышения износостойкости / Г.А. Сиренко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Качество и надежность узлов трения». – Хмельницкий, 1992. – С. 88.
- 183.** Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06.- К.: Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997.– 431 с.
- 184.** Сіренко Г.А. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.А.Сіренко, А.С. Будник, О.В Шийчук // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, 2002. – Вип.ІІІ. – С.55-83.
- 185.** Сіренко Г.О. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – № 2. – С.93-101.
- 186.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів графітів на зносостійкість композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 2. – С. 397-404.
- 187.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 165-174.
- 188.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук //

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. VI. – № 3. – С. 36-45.

189. Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Тези допов. Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – м. Очаків, 17-19. 09. 2003р. – Хмельницький: Технологічний ун-т Поділля, 2003р. – С. 27-28.

190. Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на зношування і коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №3. – С. 107-117.

191. Сіренко Г.О. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.7. – №2. – 2006. – С.274-288.

192. Сіренко Г.О. Дослідження впливу технологічних параметрів та твердого мастила на тертя, зношування та інші механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак // Полімерний журнал. – 2004.– Т.26. – №3.– С. 186-195.

193. Сіренко Г.О. Залежність відносної зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу частинок графіту / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент ‘2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 24-26 листопада 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.7. – С. 99-100.

194. Сіренко Г.О. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон /

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С. 601-610.

195. Сіренко Г.О. Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. - № 3. – С. 557-563.

196. Сіренко Г.О. Залежність фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від параметрів розподілу волокон за довжинами / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 4. – С. 541-549.

197. Сіренко Г.О. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів / Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук // Композиційні полімерні матеріали. – 2001.– Т. 25. – №1. – С. 49-53.

198. Сіренко Г.О. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, О.В. Шийчук. // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. – Сер. Хімія, III. – 2002. – С. 55-83.

199. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 1. Залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3.– 2011. – С. 197-207.

200. Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду, наповнених графітами / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Полімерний журнал. – Т. 27. – № 4. – 2005. – С. 272-277.

201. Сіренко Г.О. Утворення та властивості поверхневих плівок під час фрикційного контакту пари полімерний композит-метал / Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.В. Базюк // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2009. –Т.ІІ – С. 261-264.

- 202.** Скоропанов А.С. Пенообразный графит / А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1987. – 3 с.
- 203.** Скоропанов А.С. Термически расщепленный графит/ А.С. Скоропанов, И.А. Булгак, Г.И. Курневич // Докл. Беларус. республ. научно-технич. совещания «Применение термического анализа для интенсикации технологических процессов и создание прогрессивных материалов». – Минск, 10-11. 02. 1988. – Минск, 1988. – С. 48.
- 204.** Скоропанов А.С. Термозащитное покрытие из термически расщепленного графита / А.С. Скоропанов, С.А. Альфер // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1984. – 3 с.
- 205.** Соколкин Д.В. Механика деформирования и разрушения структурно неоднородных тел. / Д.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – Москва, 1984. – 146 с.
- 206.** Солтис Л.М. Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2012. – 329 с.
- 207.** Спиридонов А.А. Планирование эксперимента: Уч. пособ. / [А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев]. – Свердловськ: Изд. Урал. политех. ин-та, 1975. – 150 с.
- 208.** Способ определения коэффициента теплопроводности полимеров / [Ивановский В.А.]: Пат. 2180440 (Россия), МПК7 G01N25/18. Тамбов. воен. авиац. инж. ин-т. – №2000100440/28; Заявл. 06.01.2000; Опубл. 10.03.2002.
- 209.** Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ С 08 J5/16; С 08 L 27/18 / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник – №4741996; Заяв. 3.10.89; Опубл. 22.01.92.
- 210.** Справочник по пластическим массам / Под ред. С.В. Шуцкого, А.В. Голубева, К.Н. Власова и др. – Москва: Химия, 1967. – 285 с.
- 211.** Справочник по пластическим массам. В 2-х том. / Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Москва: Химия, 1975. – Т.1. – 448 с., – Т.2. – 568 с.

- 212.** Справочник по пластическим массам. У 2-х томах. Т.1. / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – Москва: Химия, – 1967. – 463с.; Т.2. / Под ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. – Москва: Химия, – 1969. – 518 с.
- 213.** Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
- 214.** Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.
- 215.** Стромберг А.Т. Физическая химия. / А.Т. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высшая школа, 1988. – 496 с.
- 216.** Стукач А.В. Взаимосвязь триботехнических и тепловых характеристик для наполненного полиамида / А.В. Стукач, О.Ф. Киреенко, Ю.А. Фадин // Трение и износ, 2004. – Т.25. – №5. – С. 539-541.
- 217.** Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / В.З. Бродский, Л.И. Бродский, Т.И. Голикова и др. – Москва: Металлургия, 1982. – 752 с.
- 218.** Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию. / М.М. Тененбаум. – Москва: Машиностроение, 1976. – 271 с.
- 219.** Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Ф. Вельбой, Л.М. Кириченко // Композиционные полимерные материалы. – 1992. – Т.14 – С. 43-45.
- 220.** Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов: Справочник / Под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова Думка, 1983.
- 221.** Теплофизические свойства смазочных материалов при их переходе у состояние граничных слоев / В.А. Смуругов, И.О. Деликатная, Т.Г. Чмыхова, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 2002. – Т.23. – №4. – С. 455-459.
- 222.** Теплофізичні властивості металів та стопів: залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В.

Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон // «Розвиток наукових досліджень» 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 45.

223. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1975. – 240 с.

224. Термостойкие ароматические полиамиды / [Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков] – Москва: Химия, 1975. – 254 с.

225. Техническая термодинамика / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472 с.

226. Технологія та антифрикційні властивості карбонізованих вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді / М.Б. Складанюк, Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний ун-т імені Василя Стефаника, 2009. –Т.ІІ – С. 268-271.

227. Тиканиси Кунио. Коге дзайре. – Т.5. – № 29. – С. 29-34.

228. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. / В.Б. Тихомиронов – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 262с.

229. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. / В.Б. Толстогузов – Москва: Наука, 1967. – 192 с.

230. Трение и знос в вакууме / И.В.Крагельський, И.М. Любарський, А.А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с;

231. Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белий, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.

232. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1978. – Кн.1. – 400 с.

- 233.** Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1979. – Кн.2. – 358 с.
- 234.** Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.
- 235.** Федорченко А.М. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика // Теоретична фізика / А.М. Федорченко – Київ: Вища школа, 1993. – Т. 2. – 415 с.
- 236.** Физическая химия. / Под ред. Б.П. Никольского. – Ленинград: Химия, 1987. – 880 с.
- 237.** Физическая химия. В 2-х кн. / [К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.] – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
- 238.** Фізична та колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.– Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
- 239.** фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. / А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, о.М. Берегова – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
- 240.** Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламелярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С.201-222.
- 241.** Фляйшер Г. Управление зносом и надежностью – главная задача триботехники / Г. Фляйшер // Теория трения, износа и проблемы стандартизации. – Брянск, 1978. – С. 171-180.
- 242.** Фролов Ю.Г. Физическая химия. / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
- 243.** Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – 368с.
- 244.** Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродський Е.С. Пиролитическая мас-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280с.
- 245.** Чегодаев Д.Д. Фторопласты. / Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская– Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192 с.

- 246.** Чепель Н.И. Теплопроводность композиционных материалов, имеющих разные свойства компонентов / Н.И. Чепель, А.В. Чигарев, Ю.В. Чигарев // Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. н. – 1991. – №3. – С. 109-112.
- 247.** Чепурний М.М. Основи технічної термодинаміки / М.М. Чепурний, С.Й. Ткаченко – Вінниця : Поділля-2000, 2004. – 358 с.
- 248.** Черкасова Л.Н. Влияние структуры на теплопроводность полимеров [Текст.: моногр.] / Л.Н. Черкасова. // Журнал физической химии. – 1959. – Т.33. – № 9. – С. 63-66.
- 249.** Чех А.С. Контроль структурных превращений у полимерных материалах. // 7 Научная конференция ТГТУ, Тамбов, 23 – 24 апр., 2002: Пленарные доклады и тезисы стендовых докладов. – Ч.1. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2002. – С. 56.
- 250.** Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А.Ф. Чудновский. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. Л-ры, 1962. – 456 с.
- 251.** Чумак В.Л. Фізична хімія: Підручник / В.Л. Чумак, С.В. Іванов – Київ: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.
- 252.** Шаповалов С.П. //Динамика и прочность машин. – Харьков, 1985. – Вып. 41. – С. 34-38.
- 253.** Шаповалов С.П. Проектирование трехфазных композитов и исследование напряжений в элементах структуры. Дис. канд. ф.-м. наук. – Харьков, 1987. – 172 с.
- 254.** Шаповалов С.П. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения / С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Тез. докл. респуб. науч.-техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии-92». – Курск, 1992. – С. 117.
- 255.** Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256 с.
- 256.** Эрган С., Ментсер М. Реакции углерода с двуокисью углерода и парами воды // Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – С. 210-265.

- 257.** Эткинс П. Физическая химия / П. Эткинс – Москва: Мир, 1980. I том – 580 с., II том – 584 с.
- 258.** Baziuk L.V. Thermophysical Properties of Metals and Polymer Compositions (Review) / L.V. Baziuk, H.O. Sirenko // Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – V. 14, № 1. – P. 21-27.
- 259.** Bazyuk L.V. Effekt of graphites and carbon fibers parameters on wear syability and physical–mechanical properties of composite materials based on polytetrafluoro-ethylene and aromatic polyamide / L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko, O.V. Shyichuk // Abstracts of V Polish–Ukrainian conference Polymers of special applications. – Poland, Radom, 17–19 June, 2008. – Radom: Świąta Katarzyna, 2008. – P. 19.
- 260.** Bean A.K., Newman K.S. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. and Chem. Solids – 1972. – T.53. – №2. – P. 255-258.
- 261.** Brandon D.B. I.S.A. Journal, 1959. – T.7. –№ 6.
- 262.** Decarlis A. Determination of the effective thermal conductivity tensor of heterogeneous media using a self-consistent finite element method: application to the pseudo-percolation thresholds of mixtures containing nonspherical inclusions / A. Decarlis, M. Jaeger, R. Martin // J. Heat Transfer, 2000. – T.122. – №1. – P. 171-175.
- 263.** Foreman P. J. The measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of polymers and composites. //1st Inf. Conf. Therm. Charact. Polym., Windermere, 9 – 10 Apr., 1990. – [Brandford], 1990 – P. 8-13.
- 264.** Fridrich K. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts / K. Fridrich // Friction and wear polymer composites. Amsterdam e.a., 1986. – P. 233-287.
- 265.** Gupta Murlidhar. Modelling the effective thermal conductivity in polydispersed bed systems: A unified approach using the linear packing theory and unit cell model / Murlidhar Gupta, Jin Yang, Christian Can. Roy. //J. Chem. Eng. – 2002. – T.80. – №5. – C.830-839.
- 266.** Hisano K. Simultaneous measurement of specific heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity by thermal radiation

calorimetry / K. Hisano, S. Sawai, K. Morimoto // *Int. J. Thermophys.*, 1999. – T.20. – №2. – P. 733-742.

267. Ho Kai. Simultaneous determination of thermal conductivity and specific heat for refractory materials / Kai Ho, Robert D. Pehlke // *J. Amer.Ceram. Soc.* – 1990. – T. 73. – №8. – P. 2316-2322.

268. Hashin Z. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. / Z. Hashin, S. Strikman. // *J. Appl. Phys.* – 1962. – №33. – P. 1514-1517.

269. Hashin Z. Analysis of composite materials a survey / Z. Hashin // *Trans. ASME: J. Appl. Mech.*, 1983. – Vol.50. – №3. – P. 481-505

270. Islam R. Thermal conductivity of fiber reinforced composites by the FEM / R. Islam, A. Pramila // *J. Compos. Mater.* – 1999. – T.33. – №18. – P. 1699-1715.1/23

271. Itaru Mita. Thermally stable polymers / Mita Itaru // *J. Chem. Soc. Jap (Ind. Chem. Sec.)*. – 1970. – T.73. – № 7. – P. 1961-1971.

272. Kerner E.N. The electrical conductivity of composite materials / E.N. Kerner // *Proc. Phys. Soc N69B*, 1956. – P. 802-807.

273. Lerouille O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // *Phys. Status Solid (a)*. – 1981. – Vol.67, №1. – P.177-180.

274. Lim T.S. Unified practical bounds for the thermal conductivity of composite materials // *Matter. Lett.*, 2002. – T.54. – № 2-3. – C.152-157.

275. Price Duncan M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites / M. Price Duncan, Mark Jarratt // *Thermochim. acta.* – 2002. – T.392-393. – P. 231-236.

276. Semnard Vosteen. Zum nassen Wärme durch gang an rieselfähige Schüttgüter bei der Kontakt – trocknung // *Chem.-Ing.-Techn.* – 1990. – T.62. – №8. – C. 676-677.

277. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and grafites // 10-th Bienniel Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. –Bechlenem, 1971.–P. 83-84.

278. Sirenko H. Thermophysical properties of metals and polymer compositions / H. Sirenko, L. Baziuk // «*Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*» – T.5. – № 8(65). – 2013. – C. 52-58.

- 279.** Tan T.V., Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon / T.V. Tan, W.K. Tice // *Phil. Mag.* – 1976. – Vol.34, №4. – P.615-618.
- 280.** The thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibres / N.C. Gallego, D.D. Edie, B. Nysten, J.P. Issi, J.W. Treleven, G.V. Deshpande // *Carbon.* – 2000. – T.38. – №7. – P. 1003-1010.
- 281.** Thermochemical study on the properties of polyimide BPADA-m-PDA / Yong-Ji Song, Shuang-He Meng, Fu-Dong Wang, Cai-Xia Sun, Zhi-Cheng Tan // *Thermochim. acta.* – 2002. – T.389. – №1 – 2. – С. 19-24.
- 282.** Thermophysical properties of metals and polymer compositions (review) / Sirenko H.O., Baziuk L.V., Sviderskiy V.P., Talankin B.O. // *Сб. научн. тр. Междунар. научн. - практ. конф. “Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов».* – Пенза: ПГУАС, 2012. – С. 47-52. – ISBN 978-5-9282-0816-5.
- 283.** Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes / Yu.M. Zhorov/ – Moskov: Mir, 1987. – 520 p.
- 284.** Сулима І.В., Сіренко Г.О. Тверді мастильні матеріали // *Вісник Прикарп. нац. університету ім. Василя Стефаника.* – Сер. Хімія. – Вип. XX. – 2016. – С. 4-18.
- 285.** Сіренко Г.О., Солтис Л.М. Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією // *Вісник Прикарп. нац. університету ім. Василя Стефаника.* – Сер. Хімія. – Вип. XX. – 2016. – С. 52-66.
- 286.** Troyanovskaya G.I Solid Lubricants and Coating for Operation in Vacuum // *Вісник Прикарп. нац. університету ім. Василя Стефаника.* – Сер. Хімія. – Вип. XX. – 2016. – С. 77-86.
- 287.** Сіренко Г.О., Солтис Л.М. Явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон під час динамічного контакту поверхонь твердих тіл // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2016. – Т.17, №1. – С. 134-143.

- 288.** Сіренко Г.О. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах над граничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №1. – С. 224-239.
- 289.** Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. Пособ. – 2-е изд., перероб., доп. – Москва: Высш. шк. – 1985. – 327с.
- 290.** Горский В.Г., Адлер Ю.П. Планирование промышленных экспериментов (модели статики). – Москва: Металлургия, 1974. – 264с.
- 291.** Степнов М.Н. Статистические методы обработки механических испытаний: Справочник. – Москва: Машиностроение, 1985. – 232с.
- 292.** Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Теплофізичні властивості полімерних композитів. – Івано-Франківськ: Видавець Супрун В.П., 2016. – 292с. – ISBN 978-617-7468-00-3.
- 293.** Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – Москва: Изд. «Химия», 1964. – 636с.
- 294.** Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – 2-е изд.: Учеб.пособ. – Москва: Изд. «Химия», 1968. – 542.
- 295.** Тюдзо Р., Каван Т. Физическая химия полимеров / Пер. с яп. В.П. Привалко. – Москва: Изд. «Химия», 1977. – 296с.
- 296.** Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. – Київ: Вид. «Наук. думка», 1991. – 232с.
- 297.** Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. – Москва: Изд. «Мир», 1968. – 464с.
- 298.** Буевич Ю.А., Корнеев Ю.А. Эффективная теплопроводность дисперсной среды при малых числах Пекле // Инж.физ.журнал – Т.31. - №4, 1970. – С.607-612.
- 299.** Буевич Ю.А., Корнеев Ю.А., Шеликова И.Н. О переносе тепла и массы в дисперсных системах // Инж.физ.журнал – Т.30. - №6, 1976. – С.979-982.

- 300.** Есклер Б.С. Об эффективной теплопроводности и вязкости дисперсной среды. – Т.37. - №1, 1979. – С.110-117.
- 301.** Буевич Ю.А. Об эффективной теплопроводности зернистых материалов // Приклад. Математика и техн. физики – №4, 1973. – С.57-66.
- 302.** Степанов С.В. О теплопроводности двухфазных систем // Инж. физ. журнал. – Т.18. - №2, 1970. – С.247-252.
- 303.** Beran M., Molyneux J. Boundaries of effective properties of binary heterogeneous disordered systems // Quart. Appl. Math. – 1965. – Vol.24. - №2. – P. 107-114.
- 304.** Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Эффективный коэффициент проводимости систем с взаимопроникающими компонентами // Инж. физ. журнал. – 1977. – Т.33. - №2. – С.271-274.
- 305.** Новиков В.В. Эффективный коэффициент теплового расширения неоднородного материала // Инж. физ. журнал. – 1983. – Т.44. - №5. – С.969-977.
- 306.** Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Проводимость неоднородных систем // Инж. физ. журнал. – 1979. – Т.36. - №5. – С.900-909.
- 307.** Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. Базовая модель неоднородной среды // Инж. физ. журнал. – 1983. – Т.45. - №2. – С.136-141.
- 308.** Новиков В.В. Эффективный коэффициент теплового расширения неоднородного материала // Инж. физ. журнал. – 1983. – Т.44. - №5. – С.969-977.
- 309.** Дульнев Г.Н., Новиков В.В. К определению проводимости в наполненных гетерогенных системах // Инж. физ. журнал. – 1979. – Т.37. - №4. – С.657-661.
- 310.** Новиков В.В. Влияние межфазного слоя и структурных параметров на коэффициент теплопроводности полимерных композитов // Композ. Полимер. материалы. – 1988. – Вып. 38. - С.17-23.
- 311.** Новиков В.В., Клименко В.С. Теплопроводность псевдосплавов // Техн. выс. температур. – 1988. – №2. – С.10-13.

312. Новиков В.В., Клименко В.С. Термоупругие свойства псевдосплавов // Техн. выс. температур. – 1988. – №4. – С.24-28.

313. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – Москва: Изд. «Химия», 1977. – 304с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	
ВСТУП	
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	
1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ.....	
1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази.....	
1.3. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі політетрафлуоретилену.....	
1.4. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду.....	
1.5. Технологія виготовлення зразків полімерних композитів на основі ароматичного полііміду.....	
1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції.....	
1.7. Хімічна та механічна активація вуглецевих волокон дисперсної фази полімерних композитів.....	
1.7.1. Хімічна активація вуглецевих волокон	
1.7.2. Механічна активація вуглецевих волокон	
1.8. Методи досліджень.....	
1.8.1. Дослідження фізико-механічних властивостей.....	
1.8.2. Трибологічні випробування зразків полімерних композитів	
1.8.3. Електронні мікроскопічні дослідження.....	
1.8.4. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики.....	
1.8.5. Теплофізичні випробування.....	
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ	
2.1. Теплоємність. Означення.....	
2.1.1. Методи обчислення кількості тепла.....	
2.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома	

- теплоємності.....
- 2.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями.....
- 2.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей.....
- 2.2. Изобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра.....
 - 2.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.....
 - 2.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей.....
 - 2.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу.....
 - 2.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу.....
- 2.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу...
- 2.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу.....
- 2.5. Диференціальні рівняння теплоємності.....
- 2.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.....
- 2.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.....
- 2.8. Температурне поле.....
- 2.9. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності.....
- 2.10. Теоретичні основи та фізичні моделі теплопровідності полімерних композитів.....
 - 2.10.1. Зв'язок між структурою та антифрикційними і теплофізичними властивостями.....
 - 2.10.2. Вплив молекулярної будови і структури кристалічних полімерів на їх теплопровідність.....
 - 2.10.3. Теплопровідність композиційних матеріалів на основі кристалічних полімерів.....

2.10.4. Механізми теплопередачі у складних полімерних композитах.....

2.10.5. Фізичні моделі для прогнозування теплопровідності полімерних композитів.....

2.11. Теплоємність і теплопровідність полімерів.....

2.12. Теплофізичні властивості полімерних композитів

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ РОЗПОДІЛУ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН ТА РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ГРАФІТІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.....

3.1. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон.....

3.1.1. Розподіл вихідних волокон під час подрібнення

3.1.2. Розподіл за довжинами вуглецевих волокон під час змішування полімерних композитів.....

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

3.2. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду.....

3.2.1. Розподіл за розмірами частинок графітів

3.2.2. Залежність фізико-механічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів.....

3.2.3. Залежність трибологічних властивостей полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів.....

3.2.4. Кореляційний та регресійний аналізи.....

Висновки до розділу 3.....

РОЗДІЛ 4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОТРИВКИХ ПОЛІМЕРІВ ВІД ВИДУ, ФОРМИ, ДИСПЕРСНОСТІ ТА ВМІСТУ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....

4.1. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду та політетрафлуоретилену.....

4.2. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного полііміду та графітової дисперсної фази.....

Висновки до розділу 4.....

РОЗДІЛ 5. ЗВ'ЯЗОК ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ТА АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ВМІСТОМ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....

5.1. Вплив складу полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності.....

5.1.1. Планування експерименту.....

5.1.2. Одержання поліномінальних математичних моделей

5.1.3. Аналіз математичних моделей за двовимірними перерізами та інтерпретація результатів.....

5.2. Залежність теплофізичних властивостей від температури для полімерних композитів з багатоконпонентною дисперсною фазою на основі ароматичного поліаміду.....

5.2.1. Планування експерименту.....

5.2.2. Кореляційний аналіз.....

5.2.3. Регресійний аналіз.....

Висновки до розділу 5.....

РОЗДІЛ 6. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ДЕФОРМОВАНИХ

ЗРАЗКІВ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФЛУОРЕТИЛЕНУ.....

6.1. Об'єкт, мета та методологія дослідження деформації.....

6.2. Вплив деформації на теплопровідність полімерних

Висновки до розділу 6.....

РОЗДІЛ 7. ТРИБОЛОГІЧНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ ПОЛІМЕРІВ В УМОВАХ НАДГРАНИЧНИХ ТА ГРАНИЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ

7.1. Об'єкти дослідження.....

7.2. Результати та обговорення.....

7.2.1. Вплив природи та типу вуглецевого волокна на показники фізико-механічних властивостей та теплостійкість твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду.....

7.2.2. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення.....

7.2.3. Залежність механічних і теплофізичних властивостей карбопластиків від об'ємної частки вуглецевих наповнювачів.....

7.2.4. Суміші термостійких полімерів.....

7.2.5. Вплив графітованих дисперсних фаз.....

Висновки до розділу 7.....

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....

Наукове видання

Сіренко Геннадій Олександрович
Свідерський Владислав Петрович
Складанюк Марія Богданівна

Фізичні методи дослідження речовин: Ч. II.
Теплофізичні методи та властивості
полімерних композитів

Монографічний підручник
(спеціальний курс лекцій)

Літературний редактор – Сіренко Г.О.
Технічний редактор – Складанюк М.Б.
Комп'ютерна верстка - Складанюк М.Б.
Коректор – Голіней О.М.
Макет обкладинки - Голіней О.М.

Підписано до друку 25.11.2020. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 19.5/
Наклад 100. Зам. №198 від 25.11.2020.

Видавець: ФО-П Петраш Ксенія Тарасівна
77300 Україна, Івано-Франківська обл., м. Калуш,
вул. Дзвонарська, 4, тел. (066) 656-62-63

свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 4928 від 02.07.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64