

УДК 669.112.24; 621.762.3.(088.8)

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, М.Б. Складанюк

## Мас-спектральний аналіз газовиділення з вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Мас-спектральним методом досліджено газовиділення із карбонізованих невідмитого та відмитого вуглецевих волокон УТМ-8-1 та міднених вуглецевих волокон УТМ-8-1 (Cu). Визначено зміни відношення CO/CO<sub>2</sub> газовиділення від температури випробування та встановлені кореляційні зв'язки між газовиділенням з УТМ-8-1 та УТМ-8-1 (Cu).

**Ключові слова:** вуглецеве волокно, температура термообробки, міднення, мас-спектр, молекулярний йон, вакуум, масове число.

*Стаття постуила до редакції 09.09.2008; прийнята до друку 15.12.2008.*

### Вступ

Вуглецеві волокна, які отримують за температури кінцевої термообробки  $T_{\text{кт}}=1123-1873$  К, мають недосконалу турбостратну структуру, але є ефективними наповнювачами полімерних, металевих, вуглецевих та керамічних матриць конструктивних, в т.ч. антифрикційних матеріалів [1]. Створення таких композитних матеріалів за ХМА-технологією [1-3] вимагає проведення низки операцій з волокнами: просочування антипіренами на початковому етапі – вихідних органічних, а надалі – карбонізованих і графітованих волокон, та їх термообробкою в середовищі азоту або природнього газу, з наступним їх дробленням та змішуванням з порошком матриці при надвисоких швидкостях до об'ємного розподілу волокон за довжинами за законом Вейбулла або гама-законом [2, 3]. У процесі отримання таких волокон за високих температур та подальших термомеханічних діях при технологічних операціях та під час тертя та зношування на їх поверхнях утворюються комплекси Оксигену та Карбону та інші сполуки, які розкладаються до CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> та ін. [5-13].

Відомо [4], що металізовані високомодульні графітізовані волокна збільшують твердість і зносостійкість термопластів порівняно з неметалізованими волокнами. При цьому збільшується здатність полімерів до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні

процеси в полімерній матриці при терті та зношуванні. Показано [4] також, що термоокисні процеси в самих волокнах уповільнюються в ряду покривних металів: Al > Sn > Pb > Fe > Cu, тобто мідь найменше гальмує термоокисні процеси. Цей мажорантний ряд характерний і для зносостійкості композитів на основі термопластів і реактопластів, які містять металізовані графітовані волокна. Але, разом з тим, відомо, що якраз мідні покриття збільшують теплофізичні властивості таких волокон, а наявність у карбонізованих волокнах розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування складових елементів пари тертя [14-16]. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається при терті металічних пар в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах, воді, що дає майже беззносну пару [15, 16].

Деструктивні процеси в таких матеріалах пов'язані з утворенням оксидів металів на поверхні та низькотемпературною карбідизацією під час хімічного, електрохімічного або термічного покриття вуглецевих волокон металами та контакті з киснем і кисневими сполуками. Останній процес – карбідизації – у випадку мідного покривання утруднений. Можна очікувати, що вуглецеві волокна, які отримані за ХМА – технологією [1-3, 17-19], будуть більше придатними окисним процесам при мідненні, ніж за звичайною технологією. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних матеріалів, якими є карбонізовані за 1123-1873К вуглецеві волокна, на відміну від графітізованих при 2073-2673К волокон, додатково ускладнено антипіренами Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, що приводить

в процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів,  $B_2O_3$ ,  $V_4C$  та аморфного піровуглецю [10], які присутні на поверхні як в процесі карбонізації і графітізації карбонізованих волокон, так і при наступних операціях модифікації та металізації готових вуглецевих волокон.

Газовиділення з вуглецевих волокон, термооброблених за температури 723-3072 К, підданих або ні операції видалення залишкових продуктів піролізу, покритих або ні піровуглецем та ін., вивчено методами мас-спектроскопії у високому вакуумі в роботах [5-13]. Технологія та властивості міднених вуглецевих волокон за відомою технологією [20] та модифікованою формальдегідною і цинковою технологіями [17-19] розглянуто в роботах [17-19, 21-25].

Мета роботи полягала у вивченні газовиділення із карбонізованого за температури кінцевої термообробки  $T_{кт}=1123$  К невідмитого та відмитого вуглецевого волокна УТМ-8-1 та міднених вуглецевих волокон УТМ-8-1 (Cu) мас-спектральним методом, визначенні зміни відношення  $CO/CO_2$  газовиділення від температури випробування та встановленні кореляційних зв'язків між газовиділенням з УТМ-8-1 та УТМ-8-1 (Cu).

## I. Експериментальна частина

**Об'єкти досліджень.** Досліджували карбонізовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) просочуванням 20% водним розчином суміші антипіренів  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  та  $(NH_4)_2HPO_4$  (1:1). Оброблену антипіренами тканину ГЦ-1 (волокно ОГЦ-1) відпалювали в середовищі природного газу ( $CH_4$ ) за температури  $723 \pm 20$  К (отримували тканину УТ-4-1), далі за  $1123 \pm 20$  К в  $CH_4$  (отримували тканину УТМ-8-1) зі швидкістю протягування тканини через руркову піч опору «Таммана» 10 м/год. На жодній операції отримання вуглецевої тканини УТМ-8-1 не застосовували відмивку (видалення з поверхні сполук взаємодії антипіренів з карбоном та піролізу органічних волокон). Таким чином, було отримано низькомодульну карбонізовану тканину УТМ-8-1 невідмиту. Додатково досліджували тканину УТМ-8-1 після видалення з поверхні продуктів піролізу та перетворення антипіренів.

Тканини різали на шматки від 4x4 см до 6x6 см і подрібнювали  $\sim 3-5$  хв. у дробарці МРП-1 при 7000 обертів руху ножів за хвилину (частота обертання  $117c^{-1}$ ) до насипної густини 400-600  $kg/m^3$ . Таким чином отримували дисперсії вуглецевих волокон УТМ-8-1, розподілених за законом Вейбулла за довжинами в межах 20 – 1500 мкм з основною фракцією 300 – 600 мкм [2, 3]. Частина дисперсії отриманих вуглецевих волокон міднили за цинковою технологією [17, 21-25]. З цієї метою дисперсії вуглецевих волокон УТМ-8-

1 обробляли розчином, що містить 20-40 г/л  $ZnSO_4$ , 18-35 г/л  $H_2SO_4$  (конц.) та 20 г/л порошку  $Zn^0$ , отримували волокна УТМ-8-1(Cu), що покриті тонким шаром  $Cu^0 + Cu_2O$  [1, 22-25].

Мас-спектральний аналіз здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів [5]. Спектрометр мав такі параметри: максимальний робочий тиск в ділянці джерел іонів  $10^{-12}$  Па; діапазон змін за масовими числами 1-400; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.о.м.; чутливість за аргонем не менше  $10^{-3}$  А/Па; поріг чутливості за аргонем становив не більше  $\pm 2,5\%$ ; накладання показань при записі мас-спектрів не більше  $\pm 2,5\%$ ; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше  $\pm 5$  а.о.м.; енергія іонізуючих електронів 100 еВ; швидкість електрона  $5,9 \cdot 10^6$  м/с; час взаємодії електрона з молекулою складав  $\sim 4 \cdot 10^{-17}$  с. Спектри знімали в діапазоні температур 393-1073 К. Для дослідів використовували наважки дисперсій вуглецевого волокна: для вихідного УТМ-8-1 – 62 мг, а для мідненого УТМ-8-1 (Cu) – 27,6 мг, що дозволило отримати порівнювані і надійні результати. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ «Нова 2110».

Результати представляли в системах координат  $J/J_0 \sim m/e$  та  $J/J_{max} \sim m/e$ ,  $\xi \sim \lg T$ ,  $\lg \xi \sim T$ ,  $\lg \xi_1 \sim \lg \xi_2$ ,  $\lg \xi \sim \lg T$ ,  $\Sigma J/J_0 \sim T$ , де  $J/J_0$  – інтенсивність поліізотропного піку молекулярних іонів, у в.о.;  $J/J_{max}$  – інтенсивність піку молекулярних іонів відносно максимального;  $J_{max}$  – найбільший пік за заданої температури;  $m/e$  – масове число;  $\xi_1$  – відношення інтенсивності газовиділення  $CO/CO_2$  для УТМ-8-1;  $\xi_2$  – відношення інтенсивності газовиділення  $CO/CO_2$  для УТМ-8-1(Cu),  $\Sigma J/J_0$  – сумарне газовиділення.

Модифікована вакуумна система мас-спектрометра МХ 7304 складалася з механічних, дифузійних, йонно-сорбційних pomp; аргонових ( $T_{кип}=87,3$  К), азотних ( $T_{кип}=77,4$  К) і водневих ( $T_{кип}=20,4$  К) та x, y, z – цеолітових пасток та системи вентилів трьох ступенів:

- механічної форвакуумної помпи, низки азотних пасток та пароструменевої помпи;
- механічної форвакуумної помпи, низки азотних та x, y, z – цеолітових пасток та турбомолекулярної помпи;
- механічної форвакуумної помпи аргонових, азотних (в деяких експериментах – водневих) та x, y, z – цеолітових пасток, турбомолекулярних та йоногетерних pomp.

x, y, z – цеоліти мали загальну хімічну формулу:



(1)

де Me – метал; n – ступінь окиснення металу; x – число атомів Al; y – число атомів Si; z – число молекул зв'язаної води. x, y, z – цеоліти, що відіграють роль адсорбентів молекулярних сит та селективних йонообмінників, використовували у

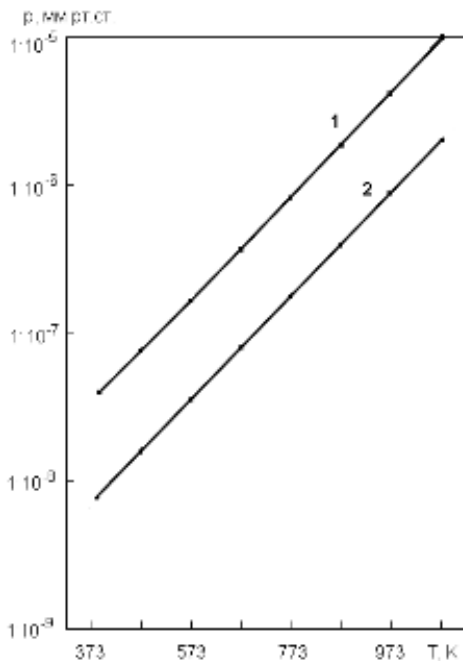
стані до і після тривалого нагріву для видалення з порожнин цеоліту (вхідні розміри каналів 0,3-1,0 нм) вільної, фізично-сорбованої та хімічно зв'язаної води.

Контроль вакууму здійснювали газоаналізатором МХ 7304. За допомогою модифікованої складної вакуумної системи до мас-спектрометра МХ 7304 та попереднього прогріву до 1073-1273 К у камері для аналізу досягали вакууму:

- при відсутності натікання газів  $1 \cdot 10^{-9}$  –  $1 \cdot 10^{-8}$  мм рт.ст. за 373-1073 К;
- при натіканні від зразка УТМ-8-1 – від  $4 \cdot 10^{-8}$  – до  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст., а для зразка УТМ-8-1(Cu) – від  $7 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. при зміні температури від 393 до 1073 К відповідно (рис.1).

При цьому, до натікання інтенсивність піків залишкового спектру складала 0,5-10% від спектру зразка. Тобто, прагнули досягти до натікання газів в камеру від зразка найбільш глибокого вакууму. Тривалий прогрів камери до 1273 К давав можливість попередньо вилучити газ, адсорбований на стінках від помпованого об'єму і, таким чином, роботою вакуумної системи досягти тиску порядку  $10^{-9}$  –  $10^{-8}$  мм рт.ст. Спектри залишкового газу в камері (спектр фону камери) знімався перед кожним випробуванням напуску газу зразка та температури.

Залишковий спектр перед зйомкою спектра зразків складався з масових чисел: УТМ-8-1 (невідміте) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 32, 44; УТМ-8-1 (відміте) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 44; УТМ-8-1 (Cu) 1, 2, 12 – 18, 28, 32, 44.



**Рис. 1.** Вакуум (р, мм рт.ст.) в камері мас-спектрометра під час випробувань зразків дисперсій вуглецевого волокна УТМ-8-1 (1) та УТМ-8-1(Cu) (2) за температурою (Т, К).

Фон камери за залишковим газовиділенням за температури 1073 К за інтенсивностями піків основних масових чисел (1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28,

44) складав перед зйомкою спектрів зразків: УТМ-8-1 (невідміте) 0,04 – 1,04%; УТМ-8-1 (відміте) 0,38 – 10%; УТМ-8-1 (Cu) 2,33 – 10% від інтенсивності піків зразків.

## II. Результати та обговорення

**1. Сумарне газовиділення.** Оцінку сумарного газовиділення із зразків вуглецевого волокна зроблено за сумою інтенсивностей піків всіх масових чисел  $\Sigma J_i/J_0$  для певної температури. За цією характеристикою фон камери перед випробуванням зразків складав:

- УТМ-8-1 (невідміте) 0,73 – 0,56% за температури від 393 до 1073 К відповідно;
- УТМ-8-1 (відміте) 36,06 – 7,58% за температури від 393 до 573 К та 2,89 – 1,67% за температури від 873 до 1073 К відповідно;
- УТМ-8-1(Cu) 48,22 – 11,8% за температури від 393 до 573 К та 10,55 – 3,92% за температури від 873 до 1073 К відповідно від інтенсивності піків зразків.

Для зразків УТМ-8-1 (відміте) та УТМ-8-1(Cu) високий відсоток фонового сумарного газовиділення перед випробуванням за температури 393 – 473 пов'язаний з малою величиною газовиділення із зразків, близького до фонового камери.

На рис. 2 приведена залежність сумарного газовиділення із вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідміте) (1), УТМ-8-1 (відміте) (2) та УТМ-8-1(Cu) (3) від температури випробування. Залежності апроксимуються експоненціальними функціями  $y = b_0 \exp(b_1 x)$ , де  $y = \Sigma J_i/J_0$  [в.о.]  $x = T$  [К]:

• УТМ-8-1 (невідміте)  $y = 29,07 \exp(0,0023x)$ ; (2)  $R^2 = 0,9496$  (де  $R^2$  – коефіцієнт апроксимації);

• УТМ-8-1 (відміте)  $y = 0,2585 \exp(0,0063x)$ ; (3)  $R^2 = 0,9614$ ;

• УТМ-8-1(Cu)  $y = 0,6682 \exp(0,0048x)$ ; (4)  $R^2 = 0,9678$ .

Як видно з (2) – (4), експоненціальні функції з високими коефіцієнтами апроксимації  $R^2 = 94,96$  –  $96,78\%$  добре зв'язують експериментальні дані. Як видно з рис. 2, проведення операції видалення (відмивки) продуктів піролізу органічного волокна та термічного перетворення антипіренів з поверхні значно зменшує сумарне газовиділення зразків карбонізованого вуглецевого волокна в діапазоні температур 393 – 1073 К. Ще більший ефект за 773 – 1073 К спостерігається, якщо поверхня невідмітого вуглецевого волокна покрита тонким шаром  $Cu^0 + Cu_2O$ .

**2. Газовиділення за масовими числами.** Віднесення піків мас-спектрів до масових чисел молекулярних йонів здійснено за [6-12, 26-32]. У табл. 1 зведені результати мас-спектральних досліджень зразків вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідмітого), УТМ-8-1 (відмітого) та УТМ-8-1(Cu) – невідмітого і покритого шаром  $Cu^0 + Cu_2O$  – основних (з високою інтенсивністю) молекулярних йонів з масою: 1 ( $H^+$ ), 2 ( $H_2^+$ ), 12 ( $C^+$ ), 14 ( $CH_3^+$ ,  $N^+$ ), 16 ( $OH^+$ ,  $CH_4^+$ ), 17 ( $OH^+$ ,  $CH_4^+$ ), 18 ( $H_2O^+$ ), 28 ( $CO^+$ ,  $(CH_2)_2^+$ ,  $N_2^+$ ), 44 ( $CO_2^+$ ,  $C_3H_7^+$ ). Аналізу піддані також

піки для мас 27 ( $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ), 29 ( $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $(\text{CH}_2)_2^+$ ), які мають високу інтенсивність за

температур 873 та 1073 К.

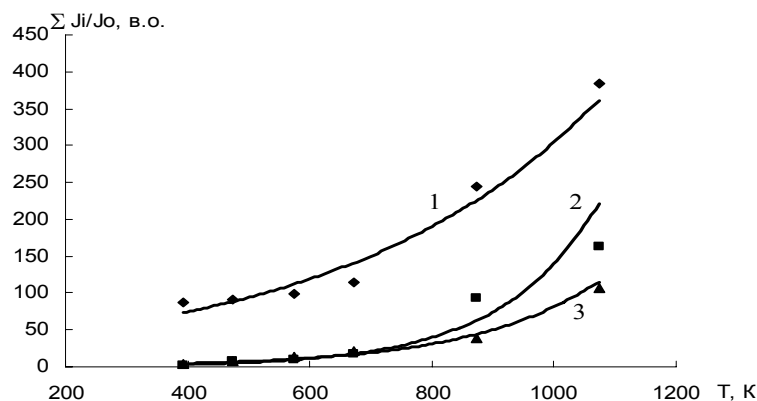


Рис. 2. Залежність сумарного газовиділення із зразків: УТМ-8-1 (невідміте) (1); УТМ-8-1 (відміте) (2); УТМ-8-1 (Cu) (3) від температури випробування.

Таблиця 1

Залежність інтенсивностей піків молекулярних йонів (в.о.) від температури випробувань при мас-спектральному аналізі зразків УТМ-8-1, УТМ-8-1 (відмитого у воді) та УТМ-8-1 ( $\text{Cu}^0$ )

m/e	Залишковий спектр		Спектр випробувань					
	Температура		Температура випробувань, К					
	393 К	1073 К	393	473	573	673	873	1073
УТМ-8-1 (невідміте)								
<b>1</b>	<b>0,03</b>	<b>0,055</b>	<b>5</b>	<b>4,5</b>	<b>6,5</b>	<b>6,8</b>	<b>9,6</b>	<b>12,3</b>
<b>2</b>	<b>0,19</b>	<b>0,67</b>	<b>0,75</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>2</b>	<b>32,4</b>	<b>65</b>
<b>12</b>	<b>0,005</b>	<b>0,04</b>	<b>0,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,59</b>	<b>2,7</b>	<b>10</b>	<b>24</b>
13	0,005	0,01	0,02	0,04	0,075	0,04	0,28	0,05
<b>14</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,29</b>	<b>0,4</b>	<b>0,47</b>	<b>0,53</b>	<b>1,35</b>	<b>2,8</b>
15	0,01	0,02	0,1	0,3	0,33	0,36	0,8	0,98
<b>16</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>2,55</b>	<b>3,2</b>	<b>3,9</b>	<b>4,8</b>	<b>12,3</b>	<b>26</b>
<b>17</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>31</b>	<b>30,3</b>	<b>15,6</b>	<b>16,95</b>	<b>17,7</b>	<b>10,1</b>
<b>18</b>	<b>0,16</b>	<b>0,19</b>	<b>35</b>	<b>34,5</b>	<b>40,5</b>	<b>39,2</b>	<b>45</b>	<b>50,4</b>
22			0,085	0,13	0,21	0,28	0,77	0,95
24							0,04	0,06
25			0,01	0,012	0,015	0,02	0,07	0,088
26		0,05	0,035	0,04	0,065	0,09	0,32	0,54
27		0,08	0,08	0,095	0,15	0,24	0,36	0,48
<b>28</b>	<b>0,13</b>	<b>0,87</b>	<b>4,8</b>	<b>6,2</b>	<b>12,6</b>	<b>22,5</b>	<b>48,6</b>	<b>84</b>
29							11,4	15,6
31			0,06	0,066	0,081	0,027	0,017	0,008
32	0,005	0,012	0,013	0,082	0,027	0,009	0,036	0,04
34			0,002	0,005	0,007	0,009	0,012	0,015
35							0,018	0,025
36						0,006	0,003	0,001
37			0,002	0,004	0,008	0,015	0,018	0,028
38			0,002	0,007	0,013	0,024	0,039	0,062
39			0,022	0,041	0,072	0,093	0,06	0,05
40			0,042	0,052	0,069	0,081	0,216	0,32
41			0,054	0,051	0,093	0,12	0,198	0,24
42			0,051	0,027	0,048	0,057	0,102	0,28
43			0,026	0,103	0,39	0,078	0,12	0,08
<b>44</b>	<b>0,015</b>	<b>0,036</b>	<b>6,0</b>	<b>8,5</b>	<b>14,85</b>	<b>18</b>	<b>52,2</b>	<b>88,6</b>
81						0,021	0,084	0,12
<b>Σ</b>	<b>0,63</b>	<b>2,163</b>	<b>86,594</b>	<b>90,355</b>	<b>98,563</b>	<b>115,05</b>	<b>244,113</b>	<b>383,217</b>

m/e	Залишковий спектр		Спектр випробувань					
	Температура		Температура випробувань, К					
	393 К	1073 К	393	473	573	673	873	1073
УТМ-8-1 (відмите)								
1	0,04	0,03	0,08	0,22	0,26	0,36	1,2	2,1
2	0,22	1,12	0,165	0,22	0,25	0,6	21,45	30
12		0,065	0,02	0,2	0,34	0,64	2,82	12
13		0,02		0,01	0,03	0,04	0,9	0,15
14	0,015	0,05	0,02	0,07	0,11	0,16	0,45	1,5
15		0,035	0,01	0,05	0,14	0,225	0,35	0,55
16	0,02	0,095	0,054	0,38	0,58	0,87	2,67	7
17	0,06	0,11	0,213	0,55	0,66	0,84	1,2	1,1
18	0,19	0,34	0,68	1,77	2,2	2,7	4,4	3,7
22				0,03	0,05	0,07	0,15	0,16
24							0,02	0,03
25						0,02	0,05	0,07
26		0,04		0,015	0,03	0,1	0,25	0,34
27		0,05		0,035	0,07	0,2	6,9	14,2
28	0,17	0,72	0,264	1,17	1,83	5	38,7	65,1
29			0,03	0,05	0,06	0,1	0,4	13,2
32			0,02	0,02	0,017	0,015	0,02	0,02
33								0,05
44	0,03	0,04	0,54	2,21	3,2	4,9	12	10,65
64								0,3
81								0,06
82						0,06	0,14	0,2
Σ	0,745	2,715	2,066	7,0	9,827	16,9	94,07	162,48
УТМ-8-1(Cu)								
1	0,055	0,075	0,08	0,34	0,23	0,31	0,47	2,2
2	0,12	0,58	0,12	0,14	0,18	0,24	2,4	21,9
12	0,047	0,14	0,04	0,12	0,38	0,8	1,56	6
13	0,001	0,002	0,003	0,005	0,015	0,02	0,03	0,05
14	0,02	0,04	0,05	0,07	0,11	0,14	0,21	0,65
15	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,06	0,09	0,1
16	0,07	0,135	0,1	0,28	0,61	1,17	1,92	4,2
17	0,15	0,16	0,38	0,9	1,2	1,3	1,6	1,7
18	0,44	0,48	1,41	2,9	3,9	4,5	5,3	5,7
22							0,17	0,18
28	0,345	2,1	0,47	1,03	2,16	4,0	11,1	47,4
32	0,009	0,018	0,051	0,043	0,015	0,01	0,009	0,005
39							0,04	0,06
40							0,04	0,06
41							0,04	0,06
42							0,025	0,03
43							0,125	0,15
44	0,22	0,42	0,37	1,53	3,8	8,7	14,4	15,8
Σ	1,487	4,17	3,084	7,378	12,64	21,25	39,529	106,245

Приклад мас-спектра зразків вуглецевих волокон за температури 873 К показаний на рис. 3.

На основі якісного елементного, полярографічного, УФ-спектроскопічного, рН-метричного, потенціометричного та термографічного аналізів [1, 13] вуглецевих волокон, доведено, що в модифікованих волокнах внаслідок диспергування активізується вуглець, який взаємодіє з сполуками при термообробці з утворенням на поверхні складних кисневих комплексів. При збільшенні тривалості

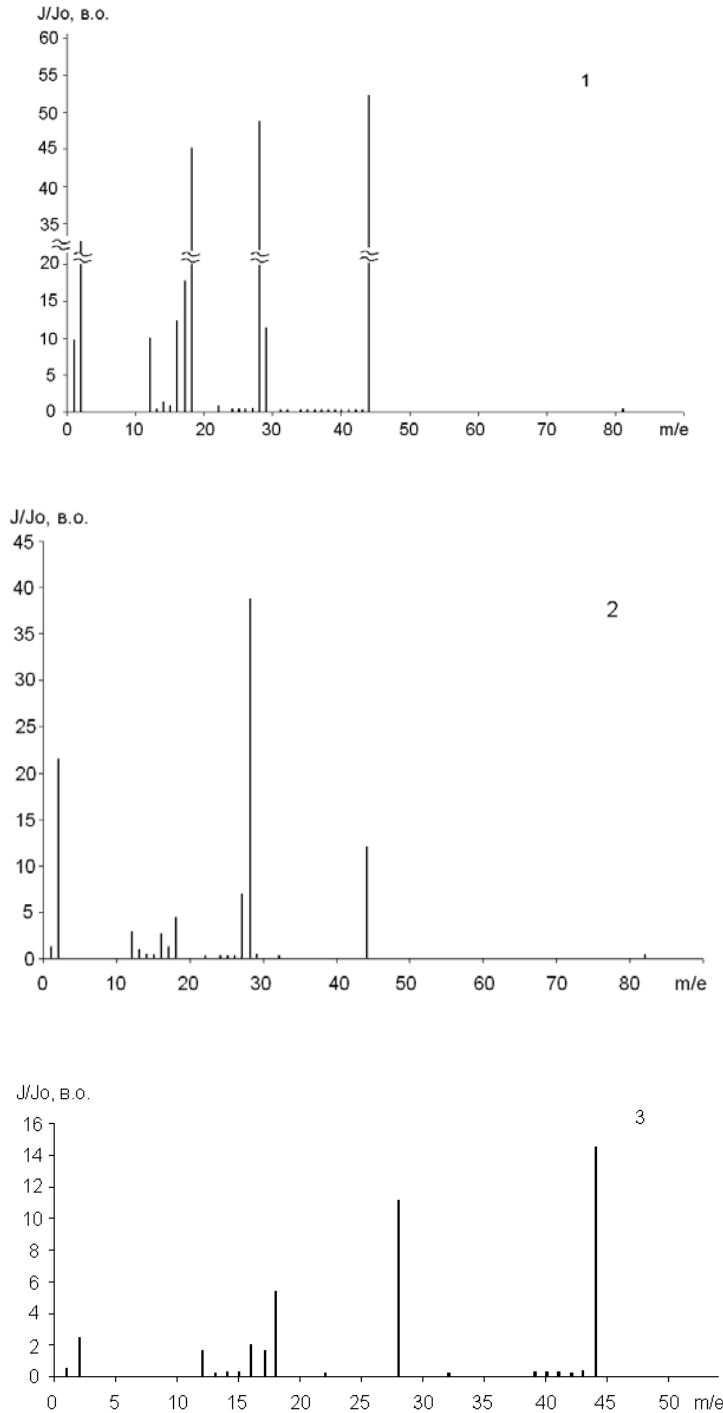
термомеханічної дії на поверхні волокна утворюються стійкі кисневі комплекси; у високотемпературній ділянці процес взаємодії Оксигену з Карбоном зводиться до утворення газових оксидів, в той же час як у низькотемпературному режимі механічних впливів утворюються кисневі комплекси, які при високих температурах руйнуються з утворенням визначеної газової суміші CO/CO<sub>2</sub> [6-12].

Показним відношенням газовиділення з поверхонь вуглецевих волокон є відношення

інтенсивностей піків 28 і 44 J(28)/J(44), що можна віднести до відношення J(CO)/J(CO<sub>2</sub>).

На рис. 4 показана залежність відношення інтенсивностей J(28) та J(44) від температури випробування. Як видно з рис. 4, для УТМ-8-1 (невідмитого) це відношення змінюється від 0,8 до 0,9 з максимумом 1,25 за 673 К; УТМ-8-1 (відмитого) – від 0,5 до 6,1, а для УТМ-8-1(Cu) – від 1,27 до 3,0 за зміною температури від 393 до 1073 К. Залежності (рис. 4) апроксимуються такими функціями для зразків:

- УТМ-8-1 (невідмите)  
 $y=1 \cdot 10^{-10}x^4 - 3 \cdot 10^{-7}x^3 + 3 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,1458x + 23,411$ ; (5)  
 $R^2=0,919$ ;
- УТМ-8-1 (відмите)  
 $y=0,0762 \exp(0,0041x)$ ;  $R^2=0,9603$ ; (6)
- УТМ-8-1(Cu)  
 $y=9 \cdot 10^{-11}x^4 - 2 \cdot 10^{-7}x^3 + 3 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,1176x + 21,05$ ; (7)  
 $R^2=0,9984$ , де  $y=J(28)/J(44)$ ,  $x=T$  [К].



**Рис. 3.** Мас-спектри дисперсії вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідмитого) (1), УТМ-8-1 (відмитого) (2), УТМ-8-1(Cu) (3) за 873 К.

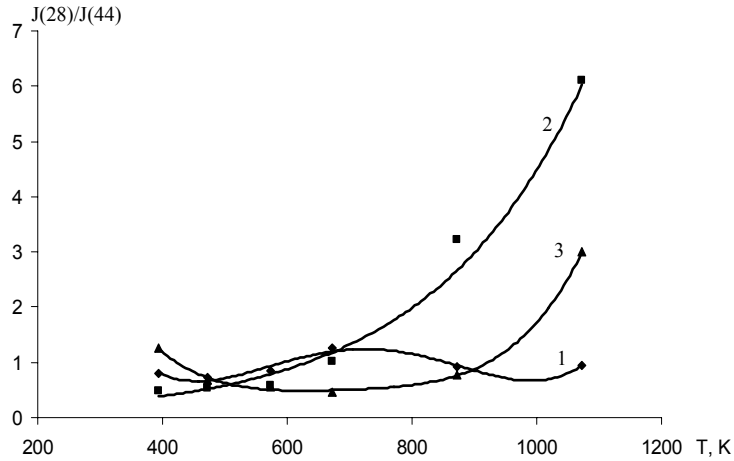


Рис. 4. Залежність відношення інтенсивностей (масових чисел)  $J(28)/J(44)$  від температури випробувань для зразків: УТМ-8-1 (невідмите) (1), УТМ-8-1 (відмите) (2), УТМ-8-1(Cu) (3).

Як видно з (5) - (7) експоненціальна функція та поліном 4-го порядку (6-7) з високим коефіцієнтом апроксимації 91,90 – 99,84% добре зв'язують експериментальні дані.

**3. Статистичний аналіз.** Статистичний аналіз виконаний за [33-40]. Розраховували такі статистичні характеристики виборки: середні арифметичні, дисперсії та середні квадратичні відхилення інтенсивностей піків для кожного рядка (кожного масового числа) за температурами випробування  $N_2=6$  та для кожного графа (кожної температури випробування) за масовими числами  $N_1=9$  [33].

**3.1. Кореляційний аналіз.** Розраховували вибіркові коефіцієнти кореляції  $r_{1,2}$  за [33] між інтенсивностями піків для двох зразків невідмитого вуглецевого волокна без [УТМ-8-1] (1) та з Cu-покриттям [УТМ-8-1(Cu)] (2) для кожної температури ( $T = \text{const}$ ) за масовими числами ( $m/e = \text{var}$ ) та для кожного масового числа ( $m/e = \text{const}$ ) за температурами випробування ( $T = \text{var}$ ). Результати розрахунків коефіцієнтів кореляції зведені в табл. 2 і 3. Нульову гіпотезу – рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції –  $H_0: \rho=0$  доводили:

- за критичним коефіцієнтом кореляції  $r_{кр}\{\alpha; f\}$  [33, 34];
- за функцією перетворення Фішера [33]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{1,2}}{1-r_{1,2}}, \quad (8)$$

порівнюючи  $|z_p|$  з критичним його значенням

$$z_{\text{до}} = (z_{\alpha} \cdot \sigma_z), \text{ де}$$

$z_{\alpha}$  – табличне значення  $z$  як квантиля нормованого нормального розподілу для  $p=1-\alpha/2$  [33];

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} \text{ - середнє квадратичне}$$

відхилення випадкової величини  $z$ ;

- за t-критерієм Стьюдента (Госсета) [33]:

$$t_p = \frac{r_{1,2}}{1-r_{1,2}^2} \sqrt{N-2}, \quad (9)$$

порівнюючи розрахункове значення  $t_p$  з табличним  $t_{\alpha}\{f; N-2\}$  [35-40]. Всі доведення  $H_0: \rho=0$  виконані для рівня значущості  $\alpha=0,05$  та  $\alpha=0,01$ .

Ступінь лінійності  $\xi_1(k)$  та не лінійності  $\xi_2(k)$  кореляційного зв'язку оцінювали за [41, 42]:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_{1,2}|}{r_{\text{до}}}; \quad (10)$$

$$\xi_2(r) = \frac{r_{\text{до}}}{|r_{1,2}|}; \quad (11)$$

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_{\alpha} \cdot \sigma_z)}; \quad (12)$$

$$\xi_2(z) = \frac{(z_{\alpha} \cdot \sigma_z)}{|z_p|}; \quad (13)$$

$$\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_{\alpha}}; \quad (14)$$

$$\xi_2(t) = \frac{t_{\alpha}}{|t_p|}. \quad (15)$$

Оцінки зведені в табл. 2 і 3. У табл. 2 порівнювали:

- $|r_{1,2}|$  з  $r_{кр}\{\alpha=0,05; f=N_1-2=9-2=7\}=0,666$ ;

- $r_{кр}\{\alpha=0,01; f=7\}=0,800$  [34];

- $|t_p|$  з  $t_{\alpha}\{\alpha=0,05; f=N_1-2=9-2=7\}=2,36$ ;

- $t_{\alpha}\{\alpha=0,01; f=7\}=3,50$  [35-40];

- $|z_p|$  з  $(z_{\alpha} \cdot \sigma_z) = (z_{0,975} \cdot \sigma_z) = (1,96 \cdot 0,4082) = 0,800$ , для  $\alpha=0,05$ ;

- $(z_{\alpha} \cdot \sigma_z) = (z_{0,995} \cdot \sigma_z) = (2,58 \cdot 0,4082) = 1,053$ , для  $\alpha=0,01$  [33].

У табл. 3 порівнювали:

- $|r_{1,2}|$  з  $r_{кр}\{\alpha=0,05; f=N_2-2=6-2=4\}=0,811$ ;  
 $r_{кр}\{\alpha=0,01; f=4\}=0,920$  [34];
- $|t_p|$  з  $t_T\{\alpha=0,05; f=N_2-2=6-2=4\}=2,78$ ;  
 $t_T\{\alpha=0,01; f=4\}=4,60$  [35-40];
- $|z_p|^3 (z_0 \cdot \sigma_z) = (z_{0,975} \cdot \sigma_z) = (1,96 \cdot 0,5774) = 1,132$ ,  
 для  $\alpha=0,05$ ;  
 $(z_0 \cdot \sigma_z) = (z_{0,995} \cdot \sigma_z) = (2,58 \cdot 0,5774) = 1,490$ , для  
 $\alpha=0,01$  [33].

Як видно з табл. 2, тісний лінійний зв'язок між інтенсивностями піків за основними масовими числами (1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44) зразків вихідного і мідненого вуглецевого волокна з ймовірністю  $p=0,95$  спостерігаються: за  $r_{кр}$  та  $z_{кр}$  за більшістю температур випробування (окрім 673 K); за  $t_T$  – за всіма температурами, а з  $p=0,99$  за  $r_{кр}$  – за температурами 573 і 873 K (окрім 393, 473, 673, 1073 K), а за  $z_{кр}$  та  $t_T$  – за більшістю температур (окрім 673 K).

Таблиця 2

Коефіцієнти кореляції між інтенсивностями піків мас-спектрів за масовими числами для сталих температур випробування для вихідного (невідмитого) та мідненого вуглецевого волокна

Показники кореляційних співвідношень	$\alpha$	Температура випробувань, К					
		393	473	573	673	873	1073
$ r_{1,2} $	-	0,800	0,791	0,835	0,643	0,880	0,792
$\xi_1(r)$	0,05	1,20	1,19	1,25	0,97	1,32	1,19
	0,01	1,00	0,99	1,04	0,80	1,10	0,99
$[\xi_2(r)]$	0,05	0,83	0,84	0,80	1,04	0,76	0,84
	0,01	1,00	1,01	0,96	1,24	0,91	1,01
$ t_p $	-	5,879	5,591	7,297	2,900	10,320	5,622
$\xi_1(t)$	0,05	2,49	2,37	3,09	1,23	4,37	2,38
	0,01	1,68	1,60	2,08	0,83	2,95	1,61
$[\xi_2(t)]$	0,05	0,40	0,42	0,32	0,81	0,23	0,42
	0,01	0,60	0,63	0,48	1,21	0,34	0,62
$ z_p $	-	1,099	1,074	1,204	0,763	1,376	1,077
$\xi_1(z)$	0,05	1,37	1,34	1,51	0,91	1,72	1,35
	0,01	1,04	1,02	1,14	0,72	1,31	1,02
$[\xi_2(z)]$	0,05	0,73	0,74	0,66	1,10	0,58	0,74
	0,01	0,96	0,98	0,87	1,38	0,77	0,98

Таблиця 3

Коефіцієнти кореляції між інтенсивностями піків мас-спектрів за температурами випробувань для сталих масових чисел для вихідного (невідмитого) та мідненого вуглецевого волокна

Показники кореляційних співвідношень	$\alpha$	Масові числа								
		1	2	12	14	16	17	18	28	44
$ r_{1,2} $	-	0,855	0,926	0,986	0,982	0,987	-0,887	0,883	0,945	0,910
$\xi_1(r)$	0,05	1,05	1,14	1,22	1,21	1,22	1,09	1,09	1,17	1,12
	0,01	0,93	1,01	1,07	1,07	1,07	0,96	0,96	1,03	0,99
$[\xi_2(r)]$	0,05	0,95	0,88	0,82	0,83	0,82	0,91	0,92	0,86	0,89
	0,01	1,08	0,99	0,93	0,94	0,93	1,04	1,04	0,97	1,01
$ t_p $	-	6,357	12,99	70,93	55,05	76,42	8,32	8,016	17,67	10,59
$\xi_1(t)$	0,05	2,29	4,67	25,5	19,8	27,5	2,99	2,88	6,36	3,81
	0,01	1,38	2,82	15,4	12,0	16,6	1,81	1,74	3,84	2,30
$[\xi_2(t)]$	0,05	0,44	0,21	0,04	0,05	0,04	0,33	0,35	0,16	0,26
	0,01	0,72	0,35	0,06	0,08	0,06	0,55	0,57	0,26	0,43
$ z_p $	-	1,274	1,630	2,477	2,351	2,515	1,408	1,389	1,783	1,528
$\xi_1(z)$	0,05	1,13	1,44	2,19	2,08	2,22	1,24	1,23	1,58	1,35
	0,01	0,86	1,09	1,66	1,58	1,69	0,95	0,93	1,20	1,03
$[\xi_2(z)]$	0,05	0,89	0,69	0,46	0,48	0,45	0,80	0,82	0,63	0,74
	0,01	1,17	0,91	0,60	0,63	0,59	1,06	1,07	0,84	0,98



Таким чином, температура 673 К є характеристичною точкою, при якій для вихідного волокна різко зростає інтенсивність піків всіх масових чисел, а для мідненого волокна таке явище не спостерігається.

Як видно з табл. 3, тісний лінійний зв'язок між інтенсивностями піків за температурами випробування вихідного і мідненого вуглецевого волокна з ймовірністю  $p=0,95$  спостерігається: за  $r_{кр}$ ,  $t_T$  та  $z_{кр}$  за всіма основними масовими числами, а з  $p=0,99$  за  $t_T$  – за всіма основними масовими числами; за  $z_{кр}$  – за більшістю масових чисел (окрім 1, 17, 18); за  $r_{кр}$  – за більшістю масових чисел (окрім 1, 17, 18, 44).

**3.2. Статистична рівність ряду дисперсій та середніх.** Розраховували статистичні показники для перевірки нульових гіпотез статистичної рівності ряду генеральних дисперсій  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 = \dots = \sigma_n^2$ , які оцінюють за вибірковими дисперсіями  $S_1^2, S_2^2, \dots, S_i^2, \dots, S_k^2$ , та ряду математичних сподівань  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_i = \dots = \mu_k$ , які оцінюють за вибірковими середніми  $\bar{o}_1, \bar{o}_2, \dots, \bar{o}_i, \dots, \bar{o}_k$ , піків інтенсивностей газовиділення за масовими числами у залежності від температури випробування (табл. 4) та піків інтенсивностей газовиділення за температурами випробування у залежності від масових чисел (табл. 5) при мас-спектральному аналізі зразків вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідміте), УТМ-8-1 (відміте), УТМ-8-1 (Cu).

За результатами розрахунків (табл. 4 і 5) за процедурою [43, 44] і формулами [33] порівнювали:

- **для ряду дисперсій:** розрахункові значення критеріїв Фішера  $F_p = S_{i \max}^2 / S_{i \min}^2$ , Кохрана  $G_p$ , Бартлета  $\chi^2_p$  з табличними  $F_T, G_T, \chi^2_T$  [35-40], які дорівнювали для рівня значущості  $\alpha$  (табл. 6).

- **для ряду середніх:** розрахункові значення критерія Фішера  $F_p = S_1^2 / S_2^2$  [33], де  $S_1^2$  – міжрядкова дисперсія, а  $S_2^2$  – внутрішня (залишкова) дисперсія з табличними  $F_T$ , які дорівнювали для рівня значущості  $\alpha$  (табл. 6).

Ступені рівності [нерівності] ряду генеральних дисперсій оцінювали за [43, 45]:

$$\xi_{IS}(F) = \frac{F_T}{F_p}; \left[ \xi_{2S}(F) = \frac{F_p}{F_T} \right]; \quad (16)$$

$$\xi_{IS}(G) = \frac{G_T}{G_p}; \left[ \xi_{2S}(G) = \frac{G_p}{G_T} \right]; \quad (17)$$

$$\xi_{IS}(\chi^2) = \frac{\chi_T^2}{\chi_p^2}; \left[ \xi_{2S}(\chi^2) = \frac{\chi_p^2}{\chi_T^2} \right]. \quad (18)$$

Ступені рівності [нерівності] ряду математичних сподівань оцінювали за [44] таким чином:

$$\xi_{I\mu}(F) = \frac{F_T}{F_p}; \left[ \xi_{2\mu}(F) = \frac{F_p}{F_T} \right]. \quad (19)$$

Оцінки ступенів рівності генеральних дисперсій та математичних сподівань зведені в табл. 4 і 5.

Як видно з табл. 4, за критеріями Фішера, Кохрана та Бартлета ряд генеральних дисперсій за

масовими числами 1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44 для всіх зразків є статистично нерівним з ймовірністю  $p=0,95$  та  $p=0,99$  (окрім УТМ-8-1 (невідміте) з  $\alpha=0,01$  за  $\chi^2$ -критерієм) при зміні температури випробування від 393 до 1073 К; ступінь нерівності за F-критерієм для зразка УТМ-8-1 (відміте) у  $\sim 1180$  разів більший, зразка УТМ-8-1 (Cu) у  $\sim 183$  разів більший, ніж для УТМ-8-1 (невідміте), а за  $\chi^2$ -критерієм для зразка УТМ-8-1 (відміте) у  $\sim 10,3$  разів більший, зразка УТМ-8-1 (Cu) у  $\sim 7,3$  разів більший, ніж для УТМ-8-1 (невідміте). У той же час ряд математичних сподівань для всіх зразків є рівний за F-критерієм, при цьому ступінь рівності змінюється в межах: 5,22 – 6,64 для  $\alpha=0,05$  та 7,43 – 9,46 для  $\alpha=0,01$ .

Як видно з табл. 5, за критеріями Фішера, Кохрана та Бартлета ряд генеральних дисперсій за температурами випробування 393 – 1073 К для всіх зразків є статистично нерівним з ймовірністю  $p=0,95$  та  $p=0,99$  (окрім УТМ-8-1 (невідміте) з  $\alpha=0,01$  за G-критерієм) при зміні масових чисел від 1 до 44, при цьому ступінь нерівності за F-критерієм для зразка УТМ-8-1 (відміте) у  $\sim 4,9$  рази більший, зразка УТМ-8-1 (Cu) у  $\sim 5,8$  разів більший, ніж для УТМ-8-1 (невідміте), а за  $\chi^2$ -критерієм для зразка УТМ-8-1 (відміте) у  $\sim 1,9$  рази більший, зразка УТМ-8-1 (Cu) у  $\sim 1,8$  рази більший, ніж для УТМ-8-1 (невідміте). У той же час ряд математичних сподівань для всіх зразків є рівний за F-критерієм, при цьому ступінь рівності змінюється в межах: 3,99 – 8,44 для  $\alpha=0,05$  та 5,43 – 11,43 для  $\alpha=0,01$ .

Таким чином, операції видалення з поверхні невідмітого вуглецевого волокна УТМ-8-1 сполук піролізу та хіміко-термічних перетворень антипіренів або покриття невідмітого волокна УТМ-8-1  $Cu^0 + Cu_2O$  приводить до значного розсіяння інтенсивностей газовиділення за температурами випробування та масовими числами при рівності генеральних середніх.

**3.3. Порівняльний аналіз спектрів.** Порівняння двох мас-спектрів газовиділення з вуглецевих волокон УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (відміте), УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (міднене) за інтенсивностями чисел при зміні температури випробування від 393 до 1073 К (табл. 7) та за інтенсивностями температури випробування при зміні основних масових чисел у послідовності 1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44 (табл. 8) виконано:

- **для дисперсій** за критерієм Фішера  $F_p = S_{i \max}^2 / S_{j \min}^2$  [33] і перевірки нульової гіпотези про рівність двох генеральних дисперсій  $H_0: \sigma_i^2 = \sigma_j^2$  за табличними значеннями  $F_T \{ \alpha, f_{i \max}=8; f_{i \min}=8 \}$ , які за [35-40] дорівнювали 3,44 ( $\alpha=0,05$ ) та 6,03 ( $\alpha=0,01$ ) (табл. 7) та  $F_T \{ \alpha, f_{i \max}=5; f_{i \min}=5 \}$ , які дорівнювали за [35-40] 5,05 ( $\alpha=0,05$ ) та 11,0 ( $\alpha=0,01$ ) (табл. 8);

- **для середніх** – за критерієм Стьюдента (У. Госсета):

$$t_p = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (20)$$

значеннями  $t_T\{\alpha; f_{12}=n_1+n_2 - 2=16\}$ , які за [35-40] дорівнювали 2,120 ( $\alpha=0,05$ ) та 2,921 ( $\alpha=0,01$ ) (табл. 7), і за табличними  $t_T\{\alpha; f_{12}= 10\}$ , які дорівнювали 2,228 ( $\alpha=0,05$ ) та 3,169 ( $\alpha=0,01$ ) (табл. 8).

і перевірки нульової гіпотези про рівність генеральних середніх  $H_0: \mu_1=\mu_2$  за табличними

Таблиця 4

Результати розрахунків статистичних показників для перевірки нульових гіпотез про статистичну рівність ряду генеральних дисперсій та ряду математичних сподівань інтенсивностей газовиділення за масовими числами при мас-спектральному аналізі зразків вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідміте), УТМ-8-1 (відміте), УТМ-8-1(Cu) у залежності від температури випробувань

$T_i, K$	$\alpha$	УТМ-8-1 (невідміте)		УТМ-8-1 (відміте)		УТМ-8-1(Cu)	
Статистичні показники		$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$	$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$	$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$
393	–	9,55	182,0	0,23	0,06	0,34	0,19
473	–	9,92	170,63	0,75	0,61	0,81	0,86
573	–	10,77	160,05	1,05	1,20	1,40	2,35
673	–	12,61	163,02	1,79	3,75	2,35	8,26
873	–	25,46	373,21	9,43	167,33	4,33	25,59
1073	–	40,36	1065,9	14,79	437,01	11,73	229,05
$F_p$	–	0,462	6,66	0,363	7842	0,418	1212,1
$\xi_1(F); [\xi_2(F)]$	0,05	5,22	[1,94]	6,64	[2280]	5,76	[352,3]
	0,01	7,43	[1,10]	9,46	[1301]	8,20	[201,0]
$G_p$	–	–	0,5040	–	0,7165	–	0,8601
$\xi_1(G); [\xi_2(G)]$	0,05	–	[1,34]	–	[1,90]	–	[2,28]
	0,01	–	[1,16]	–	[1,65]	–	[1,99]
$\chi^2_p$	–	–	13,603	–	140,5	–	98,62
$\xi_1(\chi^2); [\xi_2(\chi^2)]$	0,05	–	[1,23]	–	[12,69]	–	[8,91]
	0,01	–	1,11	–	[9,31]	–	[6,54]

Таблиця 5

Результати розрахунків статистичних показників для перевірки нульових гіпотез статистичної рівності ряду генеральних дисперсій та ряду математичних сподівань інтенсивностей газовиділення за температурами випробувань при мас-спектральному аналізі зразків вуглецевого волокна УТМ-8-1 (невідміте), УТМ-8-1 (відміте), УТМ-8-1(Cu) у залежності від масових чисел

$m/e$	$\alpha$	УТМ-8-1 (невідміте)		УТМ-8-1 (відміте)		УТМ-8-1(Cu)	
Статистичні показники		$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$	$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$	$\bar{\sigma}_s$	$S_i^2$
1	–	7,45	8,84	0,70	0,63	0,61	0,63
2	–	16,98	710,37	8,78	179,6	4,16	76,30
12	–	6,63	84,62	2,67	21,95	1,48	5,21
14	–	0,97	0,94	0,39	0,32	0,21	0,05
16	–	8,79	83,70	1,93	7,02	1,38	2,35
17	–	20,28	71,72	0,76	0,13	1,18	0,24
18	–	40,77	37,15	2,58	1,80	3,95	2,55
28	–	29,78	964,4	18,68	734,5	11,03	332,5
44	–	31,36	1065,5	5,58	21,96	7,43	43,62
$F_p$	–	0,541	1127,7	0,325	5490,2	0,257	6556,5
$\xi_1(F); [\xi_2(F)]$	0,05	3,99	[223,3]	6,66	[1087]	8,40	[1298]
	0,01	5,43	[102,5]	9,06	[499,1]	11,43	[596]
$G_p$	–	–	0,3520	–	0,7588	–	0,7175
$\xi_1(G); [\xi_2(G)]$	0,05	–	[1,12]	–	[2,41]	–	[2,28]
	0,01	–	1,05	–	[2,06]	–	[1,95]
$\chi^2_p$	–	–	60,89	–	117,36	–	107,11
$\xi_1(\chi^2); [\xi_2(\chi^2)]$	0,05	–	[3,92]	–	[7,57]	–	[6,91]
	0,01	–	[3,03]	–	[5,84]	–	[5,33]

Таблиця 6

Табличні значення критеріїв Фішера, Кохрана та Бартлета [35-40]

Таблиця	$\alpha$	$F_T$ (для дисперсій)		$F_T$ (для середніх)		$G_T$ (для дисперсій)		$\chi^2_T$ (для дисперсій)	
4	0,05	$f_{max}=8$	3,44	$f_1=5$	2,41	$\kappa=6$	0,3774	$f_1=5$	11,07
		$f_{min}=8$		$f_2=48$		$N=9$			
	0,01	$f_{max}=8$	6,03	$f_1=5$	3,43	$\kappa=6$	0,4332	$f_1=5$	15,09
		$f_{min}=8$		$f_2=48$		$N=9$			
5	0,05	$f_{max}=5$	5,05	$f_1=8$	2,16	$\kappa=9$	0,3150	$f_1=8$	15,51
		$f_{min}=5$		$f_2=45$		$N=6$			
	0,01	$f_{max}=5$	11,0	$f_1=8$	2,94	$\kappa=9$	0,3687	$f_1=8$	20,09
		$f_{min}=5$		$f_2=45$		$N=6$			

Таблиця 7

Порівняння двох мас-спектрів газовиділення з вуглецевих волокон за масовими числами за зміною температури випробування

Статистичні показники	$\alpha$	Температура випробування, К					
		393	473	573	673	873	1073
УТМ-8-1 (невідміте) ~ УТМ-8-1 (відміте)							
$F_p$	–	<b>3266</b>	<b>281,4</b>	<b>133,7</b>	<b>43,48</b>	<b>2,230</b>	<b>2,439</b>
$\xi_1(F) [\xi_2(F)]$	0,05	[949]	[81,8]	[38,9]	[12,6]	1,54 [0,65]	1,41 [0,71]
	0,01	[542]	[46,5]	[22,2]	[7,2]	2,70 [0,37]	2,47 [0,40]
$ t_p $	–	<b>2,074</b>	<b>2,102</b>	<b>2,296</b>	<b>2,514</b>	<b>2,068</b>	<b>1,978</b>
$\xi_1(t) [\xi_2(t)]$	0,05	1,02	1,01	0,92 [1,08]	0,84 [1,19]	1,03	1,07
	0,01	1,41	1,39	1,27	1,16	1,41	1,48
УТМ-8-1 (невідміте) ~ УТМ-8-1 (Cu)							
$F_p$	–	<b>963,1</b>	<b>197,3</b>	<b>68,06</b>	<b>19,74</b>	<b>14,58</b>	<b>4,653</b>
$\xi_1(F) [\xi_2(F)]$	0,05	[280]	[57,4]	[19,8]	[5,74]	[4,24]	[1,35]
	0,01	[160]	[32,7]	[11,3]	[3,27]	[2,42]	1,30 [0,77]
$ t_p $	–	<b>2,049</b>	<b>2,087</b>	<b>2,206</b>	<b>2,351</b>	<b>3,175</b>	<b>2,387</b>
$\xi_1(t) [\xi_2(t)]$	0,05	1,03	1,02	0,96 [1,04]	0,9 [1,11]	0,67 [1,5]	0,89 [1,13]
	0,01	1,43	1,40	1,32	1,24	0,92 [1,09]	1,22

Таблиця 8

Порівняння двох мас-спектрів газовиділення з вуглецевих волокон за температурами випробування при зміні масових чисел

Статистичні показники	$\alpha$	Масові числа								
		1	2	12	14	16	17	18	28	44
УТМ-8-1 (невідміте) ~ УТМ-8-1 (відміте)										
$F_p$	–	<b>14,10</b>	<b>3,955</b>	<b>3,855</b>	<b>2,941</b>	<b>11,92</b>	<b>536,1</b>	<b>20,66</b>	<b>1,313</b>	<b>48,52</b>
$\xi_1(F) [\xi_2(F)]$	0,05	[2,79]	1,28	1,31	1,72	[2,36]	[106]	[4,09]	3,85	[9,61]
	0,01	[1,28]	2,78	2,85	3,74	[1,08]	[48,7]	[1,88]	8,38	[4,41]
$ t_p $	–	<b>5,373</b>	<b>0,673</b>	<b>0,940</b>	<b>1,281</b>	<b>1,766</b>	<b>5,639</b>	<b>14,99</b>	<b>0,660</b>	<b>1,915</b>
$\xi_1(t) [\xi_2(t)]$	0,05	[2,41]	3,31	2,37	1,74	1,26	[2,53]	[6,73]	3,38	1,16
	0,01	[1,70]	4,71	3,37	2,47	1,79	[1,78]	[4,73]	4,80	1,66
УТМ-8-1 (невідміте) ~ УТМ-8-1 (Cu)										
$F_p$	–	<b>14,09</b>	<b>9,310</b>	<b>16,25</b>	<b>18,63</b>	<b>35,68</b>	<b>303,9</b>	<b>14,58</b>	<b>2,901</b>	<b>24,43</b>
$\xi_1(F) [\xi_2(F)]$	0,05	[2,79]	[1,84]	[3,22]	[3,69]	[7,07]	[60,2]	[2,89]	1,74	[4,84]
	0,01	[1,28]	1,18	[1,48]	[1,69]	[3,24]	[27,6]	[1,33]	3,79	[2,22]
$ t_p $	–	<b>5,451</b>	<b>1,119</b>	<b>1,331</b>	<b>1,886</b>	<b>1,957</b>	<b>5,514</b>	<b>14,31</b>	<b>1,276</b>	<b>1,760</b>
$\xi_1(t) [\xi_2(t)]$	0,05	[2,45]	1,99	1,67	1,18	1,14	[2,48]	[6,42]	1,75	1,27
	0,01	[1,72]	2,83	2,38	1,68	1,62	[1,74]	[4,52]	2,48	1,80

При цьому давали оцінку ступеня рівності [ступеня нерівності]:

• двох генеральних дисперсій  

$$\xi_1(F) = \frac{F_T}{F_p}; \left[ \xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T} \right] [42, 43];$$

• двох генеральних середніх  

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{t_p}; \left[ \xi_2(t) = \frac{t_p}{t_T} \right] [44, 45].$$

Як видно з табл. 7, дві дисперсії за інтенсивностями масових чисел нерівні за зміною температури випробування для мас-спектрів зразків УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (відміте) (за виключенням високих температур 873 і 1073 К) і УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (міднене), при цьому ступінь нерівності зменшується від 393 до 1073 К. І, навпаки, для двох середніх спостерігається статистична рівність з невеликим відхиленням за температур 573 – 673 К і вище для  $\alpha=0,05$ . Як видно з табл. 8, дві дисперсії за інтенсивностями температур випробування при переборі масових чисел при порівнянні спектрів зразків УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (відміте) носить селективний характер, в той же час при порівнянні спектрів УТМ-8-1 (невідміте) та УТМ-8-1 (міднене) спостерігається, в основному, суттєва статистична різниця дисперсій і суттєва статистична різниця середніх.

Ці результати вказують на те, що видалення продуктів піролізу та взаємодії антипіренів з поверхні вуглецевих волокон та міднення останніх складним чином змінює фізико-хімію поверхні, що відбивається на газовиділенні.

## Висновки

Виявлено, що проведення операції видалення

- [1] Г.О. Сіренко. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, К. 431с. (1997).
- [2] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні матеріали*, (1), сс. 49-53 (2003).
- [3] Г.А. Сіренко, А.Ф. Будник. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (СССР). - Заяв. №4741996 от 3.10.89. – Оpub. 22.01.92.
- [4] А.И. Бурга, В.А. Дубкова, А.В. Кобета. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, 1, Ярославль, сс. 45-49 (1991).
- [5] О.І. Федоришин. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім.В. Стефаника. Сер. Хімія*, (II), сс. 64-69 (2002).
- [6] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 134-140 (2004).
- [7] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози // *Полімерний журнал*, 26 (2), сс. 93-101 (2004).
- [8] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення із вуглецевих волокон повстей на основі поліакрилонітрилу // *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 130-136 (2005).
- [9] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(4), сс. 632-639 (2005).

(відмивки) продуктів піролізу органічного волокна та термічного перетворення антипіренів з поверхні значно зменшує сумарне газовиділення зразків карбонізованого вуглецевого волокна в діапазоні температур 393 – 1073 К. Ще більший ефект за 773 – 1073 К спостерігається, якщо поверхня невідмітого вуглецевого волокна покрита тонким шаром  $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ .

Показано, що залежності відношення інтенсивностей піків J(28) та J(44) від температури випробування змінюються для УТМ-8-1 (невідмітого) від 0,8 до 0,9 з максимумом 1,25 за 673 К, для УТМ-8-1 (відмітого) – від 0,5 до 6,1, а для УТМ-8-1(Cu) – від 1,27 до 3,0 за зміною температури від 393 до 1073 К.

Встановлено, що температура 673 К є характеристичною точкою, при якій для вихідного волокна різко зростає інтенсивність піків всіх масових чисел, а для мідненого волокна таке явище не спостерігається.

Операції видалення з поверхні вуглецевого волокна сполук піролізу та хіміко-термічних перетворень антипіренів або покриття невідмітого волокна  $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$  складним чином змінюють фізико-хімію його поверхні, що відбивається на газовиділенні.

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної і теоретичної хімії;  
**Мідак Л.Я.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії;  
**Складанюк М.Б.** – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [10] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(2), сс. 274-288 (2006).
- [11] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення з графітованих карбонових волокон, покритих піровуглецем // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(2), сс. 374-379 (2007).
- [12] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія «Хімія»*, (V), сс.31-46 (2008).
- [13] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.І. Федоришин. Фізико-хімія поверхні вуглецевих волокон, підданих термічній і механічній діям // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(3), сс. 621-631 (2008).
- [14] Д.Н. Гаркунов. *Триботехника*. Машиностроение, М. сс. 267-319 (1985).
- [15] А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов. Избирательный перенос // *Трение, изнашивание и смазка*. Справочник, Кн.2 / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. Машиностроение, М. сс.23-48 (1979).
- [16] *Повышение износостойкости на основе избирательного переноса* / Под ред. Д.Н. Гаркунова. Машиностроение, М. 215с. (1977).
- [17] В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. *Способ химического меднения углеродных материалов*: А.с. №1604862 (СССР). – №4465219. – Заяв. 16.05.88. – Оpub. 7.11.90.
- [18] В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии*, (94), сс. 113-118 (1991).
- [19] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дєрський, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. *Антифрикционная композиция флубон-М*: А.с. №1165048 (СССР). – №3655636. – Заяв. 24.10.83. – Оpub. 01.03.85.
- [20] М. Шалкаускас, А. Вашкалис. *Химическая металлизация пластмас*. Химия, Л. 144с. (1985).
- [21] В.П. Сви́дєрський, Г.О. Сіренко. Металізація вуглецевих волокон, отриманих за ХМА-технологією // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім.В. Стефаника. Сер. Хімія*, (II), сс. 69-75 (2002).
- [22] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), сс. 544-550 (2006).
- [23] М.Б. Квич, Г.О.Сіренко, В.І. Кириченко. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія «Хімія»*, (V), сс.84-91 (2008).
- [24] Г.О.Сіренко, М.Б. Квич, Л.Я. Мідак. Структура та фазовий склад поверхневих плівок карбонового волокна, омідненого в присутності PbS // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(1), сс. 153-161 (2008).
- [25] Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Розробка технології металізації вуглецевих волокон // *Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М.Міхновського*, (6), сс.29-38 (1998).
- [26] А.В. Іващук. Вплив технології металізації на параметри омічних контактів до GaAs // *Фізика і хімія твердого тіла*, 5(2), сс. 382-386 (2004).
- [27] И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. *Трение и износ в вакууме*. Машиностроение, М. 216с. (1973).
- [28] Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Гаулин. Трение и раскальвание ламмельярных тел в глубоком вакууме // *Новое о смазочных материалах*. Химия, М. сс.201-222 (1967).
- [29] Р.А. Хмельницкий, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродский. Пиролитическая мас-спектрокопия высокомолекулярных соединений. Химия, М. 280с. (1980).
- [30] T.J. Chark, R.E. Woodley, D.R. De Halas. Gas-Graphite Systems // *Harford Laboratories General Electric Company*. (14), pp. 83-108 (1972).
- [31] J. Shapiro. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // *10-th Biennial conf. Carbon Amer. Carbon Comm and Lehigh Univ. Bechlenem*, pp.83-84 (1971).
- [32] Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. *Физические методы исследования в химии*. Мир, М. 683с. (2003).
- [33] М.Н. Степнов. *Статистическая обработка результатов механических испытаний*. Машиностроение, М., 232 с. (1972).
- [34] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. Наука, М., 280 с. (1976).
- [35] Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол. *Измерение и анализ случайных процессов*. Мир, М., 408 с. (1971).
- [36] Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. *Методы планирования и обработки физического эксперимента*. Атомиздат, М., 232с. (1978).
- [37] В.Б. Тихомиров. *Планирование и анализ эксперимента*. Легкая индустрия, М., 264с. (1974).
- [38] А.Б. Волощенко, І.А. Джалладова. *Теорія ймовірностей та математична статистика*. Київ. нац. економ. ун-т, К., 256 с. (2003).
- [39] В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна. *Теорія ймовірностей і математична статистика*: у 2-х ч. – Ч.ІІ. Математична статистика. Київ. нац. економ. ун-т, К., 336 с. (2001).
- [40] І.Д. Іванюта, В.І. Рибалка, І.А. Рудоміно-Дусятська. *Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики*. Слово, К., 272 с. (2003).

- [41] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак. Моделі розподілу особин на пробних площах: 3. Статистичні характеристики. Кореляційний та регресійний аналізи // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника*. Серія Біологія. Гостинець, Івано-Франківськ, (XI), сс. 76- 89 (2008).
- [42] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак. Стан популяцій сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) в українських Карпатах: екологічна приуроченість деревостанів (кореляційний аналіз) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника*. Серія Біологія. Гостинець, Івано-Франківськ, (XII), сс. 188-208 (2008).
- [43] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин. Моделі розподілу особин на пробних площах: 2. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз (статистична рівність ряду генеральних дисперсій) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника*. Серія Біологія. Гостинець, Івано-Франківськ, (X), сс. 95-113 (2008).
- [44] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин. Моделі розподілу особин на пробних площах: 5. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз (статистична рівність ряду математичних сподівань особин кедра та ялини) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника*. Серія Біологія. Гостинець, Івано-Франківськ, (XI), сс. 98-118 (2008).
- [45] Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький. Інгібіторний ефект модифікованої ріпакової оливи та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу // *Вопросы химии и химической технологии*. (4), сс.144-147 (2005).

H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, M.B. Skladanyuk

## **Mas-spectral Analysis of Gassing from Carbon Fibers, Covered the Skims of Copper**

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

Gassing from carbonized unwashed and washed carbon fibers of UTM-8-1 and Copper-plated carbon fibres of UTM-8-1 (Cu) is investigated by mas-spectral method. Changes of correlation of CO/CO<sub>2</sub> of gassing from the temperature of tests are set and cross-correlation copulas between gassing from UTM-8-1 and UTM-8-1 (Cu) are determined.