



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30124 (13) U
(51) МПК (2006)
G01N 15/08
G01N 33/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИМІРЮВАННЯ РОЗПОДІЛУ ПОР ЗА РОЗМІРАМИ У СТРУКТУРІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОРІЄНТОВАНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ

1

2

(21) u200712280

(22) 06.11.2007

(24) 11.02.2008

(72) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, UA

(73) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, UA

(56)

(57) 1. Спосіб вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів шляхом проведення експериментальних вимірювань структурних характеристик пористої структури, який **відрізняється** тим, що здійснюють отвердження просоченого орієнтованого волокнистого композита за визначеного зусилля натягнення при просочуванні і сушінні, отримують мікрошліф його перерізу у поперечному до волокон напрямі, у перерізі мікрошліфа експериментально досліджують розподіл довжин відстаней між суміжними волокнами при наперед заданій кількості вимірювань, отримуючи таким чином експериментальну гістограму або функцію розподілу пор за розмірами, після чого знаходять співвідношення для теоретичної кривої розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальної кривої розподілу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що теоретичну криву розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ у структурі мікрошліфа затверділого

волокнистого композита описують за допомогою співвідношення

$$G(\ell) = \frac{c_\ell b_\ell^{(1/c_\ell)}}{\Gamma(1/c_\ell)} \exp(-b_\ell \rho^{c_\ell}),$$

де ρ - випадкова величина, що характеризує відстані між суміжними волокнами, мкм,
 $\Gamma(1/c_\ell)$ - гамма-функція Ейлера,

b_ℓ і c_ℓ - позитивні константи, які визначають з експериментальної гістограми розподілу довжин відстаней між суміжними волокнами за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальних ординат.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що виміри відстаней ℓ між суміжними волокнами проводять уздовж випадкових січних, проведених у площині шліфа, вільний член яких є рівномірно розподіленою в інтервалі (0,1) випадковою величиною.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що досліджують експериментальний розподіл довжин відстаней між суміжними волокнами при кількості вимірювань, що становить щонайменше 2500.

Корисна модель відноситься до технології переробки і проектування технологічних параметрів отримання композиційних матеріалів, а саме до прогнозування технологічних параметрів процесу просочування армуючих волокнистих наповнювачів, переважно орієнтованих, полімерними (переважно реактопластичними) зв'язуючими.

Відомий спосіб вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі пористого тіла, що вибраний як аналог [1]. Згідно цьому способу, у пористий

простір закачують під тиском рідкий метал, наприклад, ртуть, і вимірюють зміну тиску у поровому просторі пористого тіла залежно від розмірів пор, на підставі чого будують шукану гістограму розподілу пор за розмірами [1].

Недолік способу аналога - складність реалізації та мала достовірність результатів досліджень, а також неможливість його використання для полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів.

(19) UA (11) 30124 (13) U

Як прототип вибраний спосіб вимірювання розподілу пор за розмірами у пористих матеріалах у вигляді полімерних гідрофільних мікрофільтраційних мембран, що полягає у змочуванні зразків мембран, подальшому витісненні змочуваної рідини з пор, вимірюванні повітряного потоку через суху і змочену мембрану при заданому тиску, причому як змочувальну рідину використовують водний розчин сульфонулу з концентрацією 0,08-0,2%, а розподіл пор за розмірами розраховують по формулі

$$D_1 = (2,45 \cdot \sigma \cdot \cos \theta) / P_1,$$

де D_1 - розподіл пор за розмірами,

P_1 - робочий тиск,

σ - поверхневе натягнення змочуючої рідини,

θ - контактний кут змочування, що приймається рівним 0 [2].

Однак і спосіб прототипу не може бути застосований для вимірювання розподілу пор за розмірами у полімерних композиційних матеріалах на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення точності та ефективності вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів та полімерних (реактопластичних) зв'язуючих за рахунок проведення ряду вимірювань мікроструктурних показників цих затверділих полімерних композиційних матеріалів із застосуванням методів структурного аналізу шліфу та проведення експериментально-статистичних досліджень.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів шляхом проведення експериментальних вимірювань структурних характеристик пористої структури, новим є те, що, здійснюють твердження просоченого орієнтованого волокнистого композита за визначеного зусилля натягнення при просочуванні і сушінні, отримують мікрошліф його перерізу у поперечному до волокон напрямі, у перерізі мікрошліфа експериментально досліджують розподіл довжин відстаней між суміжними волокнами при наперед заданій кількості вимірювань, отримуючи таким чином експериментальну гістограму або функцію розподілу пор за розмірами, після чого знаходять співвідношення для теоретичної кривої розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальної кривої розподілу.

Теоретичну криву розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ у структурі мікрошліфа затверділого волокнистого композита описують за допомогою співвідношення

$$G(\ell) = \frac{c_\ell b_\ell^{(1/c_\ell)}}{\Gamma(1/c_\ell)} \exp(-b_\ell \rho^{c_\ell}),$$

де ρ - випадкова величина, що характеризує відстані між суміжними волокнами, мкм,

$\Gamma(1/c_\ell)$ - гамма-функція Ейлера,

b_ℓ і c_ℓ - позитивні константи, які визначають з експериментальної гістограми розподілу довжин відстаней між суміжними волокнами за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальних ординат.

Виміри відстаней ℓ між суміжними волокнами проводять уздовж випадкових січних, проведених у площині шліфа, вільний член яких є рівномірно розподіленою в інтервалі (0,1) випадковою величиною.

Досліджують експериментальний розподіл довжин відстаней між суміжними волокнами при кількості вимірювань, що становить щонайменше 2500.

Перераховані вище ознаки складають суть корисної моделі.

Наявність причинно-наслідкового зв'язку між сукупністю істотних ознак корисної моделі і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Розроблений спосіб є ефективним для визначення структурних характеристик як для оптично прозорих, так і оптично непрозорих (наприклад, металоволокнистих) орієнтованих композиційно-волокнистих середовищ, і заснований на експериментальному дослідженні їх мікроструктури й побудові відповідних кривих розподілу.

Слід відзначити, що визначення фізико-механічних властивостей, а також прогнозування технологічних параметрів формування гетерогенних волокнистих композитних середовищ, структура яких утворена монолітним сполученням неоднорідних за властивостями та розмірами компонентів, засновано на дослідженні структурних параметрів цих композитів.

У теперішній час існуючі уявлення про властивості волокнистих композитних середовищ засновані на моделях двох типів структур - детермінованих та стохастичних [3-4]. Однак у силу різних вихідних передумов результати досліджень по цим типам моделей не узгоджуються один з одним при великому об'ємному вмісті волокнистого наповнювача [3].

Як параметри, що описують тип упакування волокон у структурі орієнтованого волокнистого композита, у роботах [5-7] запропоновано вибирати імовірнісні характеристики розподілу довжин хорд волокон та екстхорд (довжин між суміжними волокнами), отриманих при замірах у площині поперечного перерізу композита (шліфа мікроструктури).

На Фіг.1 наведена фотографія типового шліфа натурної конструкції з епоксидного орієнтованого пластика (збільшення 1200 X).

Для найбільш розповсюдженої детермінованої моделі Г. А. Ваніна розміщення волокон у перерізі досліджуваного композитного середовища апроксимується подвійноперіодичною системою кіл [3]. На Фіг.2 наведено приклад розміщення кіл такої елементарної системи, центри яких лежать в базисному паралелограмі подвійноперіодичної решітки.

Уся система кіл утворюється подвійноперіодичним розповсюдженням кіл

базисного паралелограма зі сторонами i ω_1 і ω_2 на усю площину (на Фіг.2 не показано). При цьому екстхорди символізують відстані між волокнами в перерізі композиту, або, еквівалентний (ефективний) діаметр (чи подвійний радіус) пор. При цьому довжини екстхорд носять випадковий характер.

Розроблений спосіб вимірювання розподілу пор за розмірами у структурі полімерних композиційних матеріалах на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів полягає в наступному.

Досліджують зразки матеріалів, вирізані з одностороннього затвердлого зразка склопластика (органопластика) джгутового типу. Зразки шліфа, площа якого мала розмір $5 \times 10 \text{ мм}^2$, вирізують медичною пилкою у напрямі, перпендикулярному орієнтації волокон, а шліфування ведуть до повного зникнення подряпин на ряді шліфувальних камей, зернистість яких поступово зменшувалась від 25 до 330 од.

При шліфуванні два зразки затискали у спеціальне облямовування, що дозволяло добитися плоскої полірувальної поверхні, і потім зразок ретельно промивали водою і полірували на сукні за допомогою полірувальної рідини на полірувальній машині при швидкості обертання диска з сукном 650 с^{-1} . Для полірування зразків послідовно застосовували дві водні суспензії - окисел алюмінію і суміш окислу магнію і окислу барію у співвідношенні 1:1, для чого тонкі порошки окислів взмучували у воді у кількості 5г на 0,5л води і відстоювали протягом 5хв. Фракція, що осіла, для полірування не уживалася.

Відполірований, ретельно висушений зразок використовували для дослідження мікроструктури на горизонтальному металографічному мікроскопі МІМ-8М.

Виміри в площині шліфа проводили при 750-кратному збільшенні, а фотографування вели при збільшенні у 1200 разів. Зважаючи на овальність волокон, а також трудність визначення найкоротшої відстані між ними за допомогою окулярної шкали, виміри відстаней ℓ між суміжними волокнами проводили уздовж випадкової січної, проведеної в площині шліфа, а діаметри волокон замінювали хордами.

Для знаходження експериментального розподілу відстаней між суміжними волокнами вимірювали відстань між будь-якою випадковою парою точок на межі волокно - зв'язуюче. Площину шліфа для зручності вимірів обмежували прямокутною областю, в якій випадковим чином проводили під кутом до горизонтальної межі області паралельні січні, вільний член яких був рівномірно розподіленою в інтервалі (0,1) випадковою величиною.

Перехід до нової січної проводили після проведення усіх вимірів уздовж попередньої січної. Паралельність випадково проведених січних і охоплення вимірюванням всієї області шліфа досягали паралельним переміщенням шліфа або мікрометричним гвинтом окулярної шкали.

При цьому досліджували статистично

достовірний розподіл довжин між суміжними волокнами при кількості вимірювань, що становить щонайменше 2500.

На Фіг.3 показана експериментальна гістограма і криві розподілу $G(\ell)$ довжин відстаней ℓ поміж суміжними волокнами у площині шліфа орієнтованого волокнистого композиту, показаного на Фіг.1. На Фіг.3 прийняті наступні позначення: (°) - експериментальні ординати; (°) - теоретичний розподіл за рівнянням (1) при $b_\ell = 0,132$; $c_\ell = 0,989$; $N = 2500$ (для отримання статистичної достовірності результатів вимірювань).

Було досліджено, що для практичних обчислень теоретичну функцію розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ (див. Фіг.3) в структурі мікрошліфа затвердлого волокнистого композита (див. Фіг.1) можна описати за допомогою рівняння (1)

$$G(\ell) = \Phi(\rho) = \frac{c_\ell b_\ell^{(1/c_\ell)}}{\Gamma(1/c_\ell)} \exp(-b_\ell \rho^{c_\ell}), \quad (1)$$

де ρ - випадкова величина, що характеризує відстані поміж суміжними волокнами, (довжинами екстхорд) мкм,

$\Gamma(1/c_\ell)$ - гамма-функція Ейлера,

b_ℓ і c_ℓ - позитивні константи, які визначають з експериментальної гістограми розподілу довжин екстхорд за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу до експериментальних ординат.

При цьому рівняння теоретичної кривої розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ знаходять за умови найкращого наближення теоретичної кривої розподілу (1) до експериментальної кривої розподілу.

Значення математичного очікування $M(x)$ для довжин екстхорд волокон дорівнювало $M(x) = 8,037 \text{ мкм}$, середньоквадратичне відхилення $\tilde{S}_\sigma(x) = 8,102 \text{ мкм}$. Знайдені експериментально параметри для досліджуваного шліфу скловолокнистого орієнтованого наповнювача (див. Фіг.1) для $N = 2500$ замірів виявились такими: $b_\ell = 0,132$; $c_\ell = 0,989$.

Таким чином, використання способу, що пропонується, дозволяє підвищити точність та ефективність вимірювання розподілу пор за розмірами для полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів та полімерних (реактопластичних) зв'язуючих за рахунок проведення ряду вимірювань мікроструктурних показників цих затвердлених полімерних композиційних матеріалів із застосуванням методів структурного аналізу та проведення експериментально-статистичних досліджень.

Джерела інформації

1. Чизмакджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. - М.: Наука, 1971. - 364с.

2. Каган А.Ю., Жуковская С.А., Моисеенко Л.А., Сеницын М.А. Способ измерения распределения пор по размерам

микрофльтрационных полимерных гидрофильных мембран. Авторское свидетельство СССР №1679295. МКИ G01N 15/08. Оpubл. в Б.И. №35, 1991г.

3. Ванин Г.А. К основам теории композиционных материалов с неупорядоченной структурой // Прикладная механика. - 1983. - Т. 19. - №4. - С.9-18.

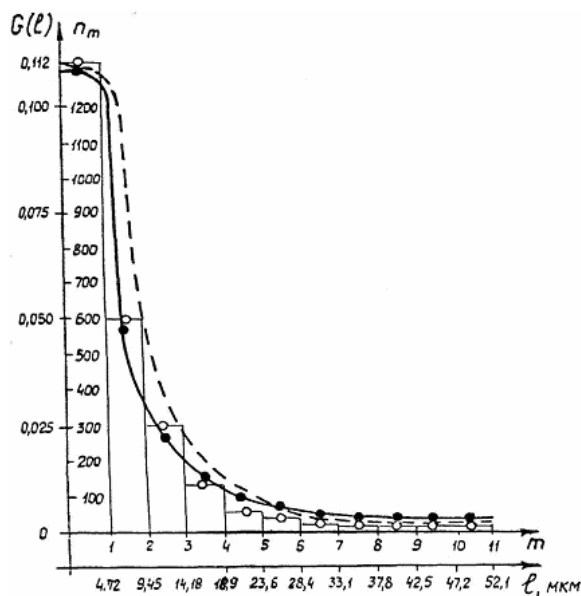
4. Ванин Г.А. Микромеханика композиционных материалов. - Киев: Наук, думка, 1985. - 304с.

5. Иванченко Ф.К., Клявлин В.В., Колосов А.Е. Принципы построения модели структуры в теории армированных композиционных сред // Докл. АН УССР, Сер. А. - 1987. - №8. - С.25-29.

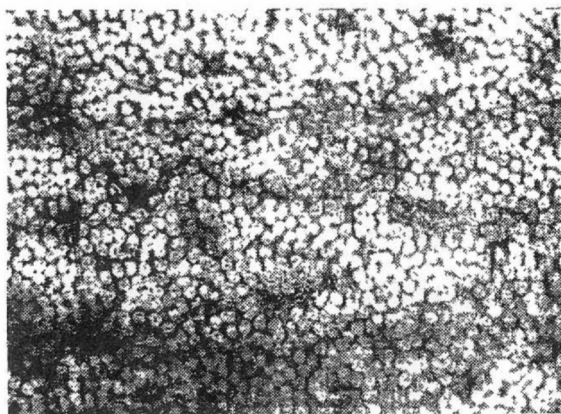
6. Колосов А.Е., Клявлин В.В. Детерминирование параметров геометрической модели структуры ориентированно армированных волокнистых композитов // Механика композит, материалов. - 1987. - №6. - С.990-998.

7. Колосов А.Е., Клявлин В.В. Некоторые аспекты детерминирования адекватной модели структуры ориентированных волокнистых композитов // Механика композит, материалов. - 1988. - №6. - С.1012-1019.

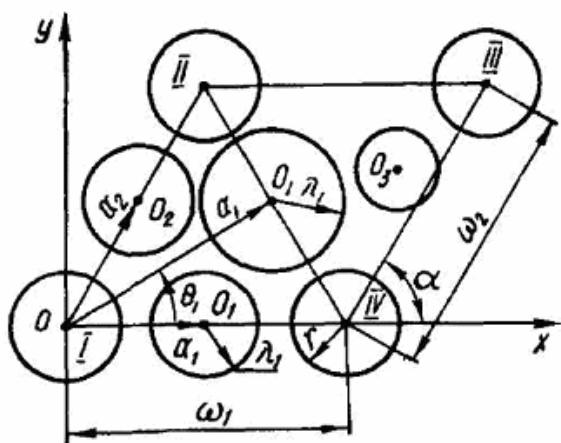
8. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. - Л.: Химия, 1969. - 336с.



Фиг. 3



Фиг. 1



Фиг. 2