



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30125 (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 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОГО РАДІУСА ПОР АРМУЮЧИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ З РЕГУЛЯРНОЮ СТРУКТУРОЮ

1

2

(21) u200712281

(22) 06.11.2007

(24) 11.02.2008

(72) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, UA

(73) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, UA

(56)

(57) 1. Спосіб визначення ефективного радіуса пор армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою, який полягає у тому, що пористе середовище у вигляді армуючих наповнювачів з регулярною структурою просочують полімерною рідиною, будують експериментальні кінетичні криві просочування, а саме залежність висоти просочування або підйому просочувальної рідини уздовж волокнистого наповнювача (h) у часі (t), а шуканий ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) знаходять розрахунковим шляхом у залежності від характеристик структури пористого середовища і реологічних властивостей просочувальної рідини, який **відрізняється** тим, що проводять дотичну до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу (t), обчислюють тангенс кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу (t) за фіксованої висоти підйому просочувальної рідини (h), а ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) тканого армуючого наповнювача або армуючого волокнистого наповнювача з регулярною структурою знаходять із співвідношення

$$r_{\text{еф}} = \text{tg}\alpha \frac{4\eta h}{\sigma \cos \theta},$$

де $\text{tg}\alpha$ - тангенс кута нахилу дотичної до експериментальної кінетичної кривої просочування у фіксований момент часу t , с,

h - висота підйому просочувальної рідини у фіксований момент часу, м,

η - в'язкість просочувальної рідини, Па·с,

Θ - крайовий кут змочування просочувальною рідиною поверхні армуючого волокнистого наповнювача, град.,

$\sigma \cdot \cos \theta$ - змочувальна здатність просочувальної рідини, Н/м.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою визначають із співвідношення

$$t = \frac{\eta h^2}{2\sigma \cos \theta \cdot r_{\text{еф}}}.$$

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що, ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) гранично ущільнених армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою визначають із співвідношення

$$r_{\text{еф}} = 0,036 d_{\text{в}},$$

де $d_{\text{в}}$ - діаметр елементарного волокна наповнювача, м · 10⁻⁶.

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

Як аналог вибраний спосіб вимірювання ефективного радіуса пор у пористих виробках, що включає заповнення рідиною еталонного виробу,

приведення його в контакт із досліджуваним зразком, при цьому вимірюють радіус циліндричного наскрізного капіляра, герметизують після заповнення рідиною вільний кінець капіляра, вимірюють довжину стовпчика рідини у капілярі до приведення в контакт з вимірюваним виробом і після контакту у момент досягнення капілярної рівноваги визначають ефективний радіус пор із співвідношення

$$P_a = \psi \cdot R / [1 - (\ell_0 - \ell_{\text{проп}}) / (\ell_0 - \ell_{\text{ост}})],$$

(13) U

(11) 30125

(19) UA

де σ - коефіцієнт поверхневого натягнення змочуючої рідини, P_a - атмосферний тиск, R - радіус капіляра, θ - крайовий кут змочування, $l_{\text{проп}}$ - довжина стовпчика рідини до приведення у контакт з вимірюваним виробом, $l_{\text{ост}}$ - довжина стовпчика рідини після встановлення капілярної рівноваги, l_0 - довжина капіляра [2].

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

Відомий також спосіб вимірювання ефективного радіуса пор пористого середовища, що вибраний як прототип [2]. Згідно цьому способу, пористе середовище у вигляді армуючих наповнювачів з регулярною структурою просочують рідиною, будують криві розподілу пор за розмірами, а також експериментальні кінетичні криві просочування, а саме залежність висоти просочування або підйому просочувальної рідини уздовж волокнистого наповнювача h у часі t , а шуканий ефективний радіус пор $r_{\text{еф}}$ знаходять розрахунковим шляхом у залежності від характеристик структури пористого середовища і реологічних властивостей просочувальної рідини.

Однак і спосіб прототипу є досить складним і трудомістким для визначення ефективного радіуса пор у полімерних композиційних матеріалах на основі регулярних волокнистих наповнювачів.

В основу корисної моделі поставлена задача спрощення з одночасним підвищенням ефективності визначення ефективного радіуса пор у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів регулярної структури та полімерних (реактопластичних) зв'язуючих за рахунок проведення ряду вимірювань на кінетичній кривій просочування та здійснення експериментально-теоретичних розрахунків.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі визначення ефективного радіуса пор армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою, який полягає у тому, що пористе середовище у вигляді армуючих наповнювачів з регулярною структурою прочують полімерною рідиною, будують експериментальні кінетичні криві просочування, а саме залежність висоти просочування або підйому просочувальної рідини уздовж волокнистого наповнювача (h) у часі (t), а шуканий ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) знаходять розрахунковим шляхом у залежності від характеристик структури пористого середовища і реологічних властивостей просочувальної рідини, новим є те, що, проводять дотичну до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу (t), обчислюють тангенс кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу (t) за фіксованої висоти підйому просочувальної рідини (h), а ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) тканого армуючого наповнювача або волокнистого наповнювача з регулярною структурою знаходять із співвідношення

$$r_{\text{еф}} = \text{tg}\alpha \frac{4\eta h}{\sigma \cos \theta},$$

де $\text{tg}\alpha$ - тангенс кута нахилу дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу t , s , h - висота підйому просочувальної рідини у фіксований момент часу, m , η - в'язкість просочувальної рідини, $Pa \cdot s$, θ - крайовий кут змочування просочувальною рідиною поверхні армуючого волокнистого наповнювача, град, $\sigma \cdot \cos \theta$ - змочувальна здатність просочувальної рідини, N/m .

Ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою визначають із співвідношення

$$r_{\text{еф}} = \frac{\eta h^2}{2\sigma \cos \theta \cdot t}.$$

Ефективний радіус пор ($r_{\text{еф}}$) гранично ущільнених армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою визначають із співвідношення

$$r_{\text{еф}} = 0,036 d_v,$$

де d_v - діаметр елементарного волокна наповнювача, $m \cdot 10^{-6}$.

Перераховані вище ознаки складають суть корисної моделі.

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

При визначенні ефективного радіуса пор армуючих волокнистих наповнювачів з регулярною структурою експериментально-розрахунковим шляхом перш за все треба мати шукані експериментальні кінетичні криві просочування досліджуваних волокнистих наповнювачів полімерними зв'язуючими, які потім необхідно описувати певними математичними залежностями.

Шукані теоретичні кінетичні рівняння просочування отримані за припущення течії в'язкої рідини, що не стискується, і описують у загальному випадку рух зв'язуючого в системі випадкових пор пористого середовища з використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної (внаслідок високої в'язкості полімерних просочувальних рідин) течії в'язкої рідини, що не стискується.

Розглянемо процес просочування на прикладі скловолокнистих наповнювачів тканого типу. У випадку, якщо пори наповнювача, які з'єднані між собою, розташовані регулярно (ткані структури), і довжини та діаметри їх співрозмірні, характеристикою процесу просочування може слугувати загальна висота рівня просочувальної рідини, що підіймається під дією капілярних сил.

При просочуванні однакової волокнистої арматури має місце виражена анізотропія швидкості капілярної проникності полімерного розчину: максимальна швидкість спостерігається уздовж капілярних каналів волокнистої структури, а мінімальна - у радіальному напрямі.

Виберемо як характеристику поперечного просочування (пенетрації) для тканого

наповнювача регулярної структури (або як характеристику поздовжнього просочування для однонаправленого джгута) загальну висоту рівня просочувальної рідини. Швидкість penetрації (або поздовжнього просочування у випадку джгута) може бути знайдена, наприклад, з рівняння (1) рівноваги сил, що діють у капілярі [3] таким чином

$$\Delta P = \Delta P_{\text{зовн}} + \Delta P_{\text{гідр}} + \Delta P_{\text{вязк}} = 0, \quad (1)$$

де $\Delta P_{\text{зовн}}$ - зовнішні сили, що віднесені до одиниці площі поперечного перетину,

$\Delta P_{\text{гідр}}$ - гідростатичний тиск,

$\Delta P_{\text{вязк}}$ - сили в'язкого тертя, віднесені до одиниці площі поперечного перетину.

Зовнішні сили дорівнюють

$$\Delta P_{\text{зовн}} = \Delta P_{\text{кап}} = \Delta A_{\text{змоч}} / \Delta h,$$

де $\Delta A_{\text{змоч}}$ - робота сил змочування при підйомі рідини на висоту Δh , віднесена до одиниці площі поперечного перетину капіляра

$$\Delta A_{\text{змоч}} = S_{\text{уд}} \Delta h (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}}) = S_{\text{уд}} \Delta h \sigma_{\text{жг}} \cos \Theta.$$

Тут $S_{\text{уд}}$ - поверхня одиниці об'єму капілярно-пористого тіла,

$\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ - відповідно поверхневий натяг на кордоні розділу "тверде тіло - газ", "тверде тіло - рідина", "рідина - газ",

Θ - крайовий кут змочування.

Тоді

$$\Delta P_{\text{зовн}} = S_{\text{уд}} \cdot \sigma_{\text{жг}} \cdot \cos \Theta.$$

Другий член рівняння (1) дорівнює

$$\Delta P_{\text{гідр}} = -\Delta A_{\text{гідр}} / \Delta h,$$

де $\Delta A_{\text{гідр}}$ - робота, необхідна для підняття стовпа рідини висотою h на висоту Δh , віднесена до одиниці площі поперечного перетину

$$\Delta A_{\text{гідр}} = \varepsilon \gamma g h \Delta h,$$

де ε - пористість.

Звідси

$$\Delta P_{\text{гідр}} = -\Delta A_{\text{гідр}} / \Delta h = -\varepsilon \gamma g h.$$

Третій член рівняння (1) визначається як

$$\Delta P_{\text{вязк}} = -\frac{S_{\text{тр}}}{r_{\text{еф}}} \eta h \frac{dh}{dt},$$

де η - в'язкість рідини,

$r_{\text{еф}}$ - ефективний радіус пор,

$S_{\text{тр}}$ - поверхня тертя течії рідини в одиниці об'єму тіла.

Для орієнтованих волокнистих і тканих наповнювачів можна прийняти $S_{\text{тр}} \approx S_{\text{уд}}$. Тоді рівняння (1) можна переписати таким чином

$$\Delta P = S_{\text{уд}} \sigma_{\text{жг}} \cos \Theta - \varepsilon \gamma g h \frac{S_{\text{тр}}}{r_{\text{еф}}} \eta h \frac{dh}{dt} = 0 \quad (2)$$

рішення його має вигляд

$$t = \frac{\eta S_{\text{тр}} S_{\text{уд}} \sigma \cos \Theta}{\varepsilon^2 \gamma^2 g^2 r_{\text{еф}}} \left[\ln \left| \frac{1}{1 - \varepsilon \gamma g h / S_{\text{уд}} \sigma \cos \Theta} \right| - \frac{\varepsilon \gamma g h}{S_{\text{уд}} \sigma \cos \Theta} \right] \quad (3)$$

При $t \rightarrow \infty$ максимальна висота підйому рідини (гранична висота поздовжнього просочування) h_{∞} дорівнює

$$h_{\infty} = \frac{S_{\text{уд}} \sigma \cos \Theta}{\gamma g \varepsilon}.$$

Тоді формула (3) прийме вигляд

$$t = \frac{h_{\infty}}{a_0} \left[-\ln \left(1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right) - \frac{h}{h_{\infty}} \right] = \frac{h_{\infty}}{a_0} \left[\ln \frac{1}{\left(1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right)} - \frac{h}{h_{\infty}} \right] \quad (4)$$

Формула (4) для малих часів просочування (регулярні ткани або однонаправлені пористі структури) з урахуванням розкладання логарифмічної функції у ступеневий ряд і відкидання членів ряду більш, ніж третього порядку малості, запишеться таким чином

$$t = \frac{\eta \phi_s h^2}{2 \sigma \cos \Theta \cdot r_{\text{еф}}} = \frac{\eta S_{\text{тр}} h^2}{2 S_{\text{уд}} \sigma \cos \Theta \cdot r_{\text{еф}}} \quad (5)$$

З рівняння (5) випливає, що час, необхідний для просочування волокнистого наповнювача полімерним зв'язуючим на висоту h , прямо пропорційний h^2 і обернено пропорційний еквівалентному (ефективному) капілярному радіусу $r_{\text{еф}}$.

Рівняння (5) дозволяє прогнозувати основні кінетичні параметри процесу просочування (час і швидкість просочування, висоту підйому зв'язуючого), а також конструктивні параметри обладнання для просочування (габарити просочувальної ванни).

Для визначення ефективного капілярного радіуса $r_{\text{еф}}$ за вищеприписаною послідовністю у загальному випадку потрібно знати експериментальний розподіл пор по розмірам у структурі композиту. Для випадку тканого армуючого наповнювача, тобто наповнювача з регулярною структурою, до вирішення цієї задачі можна підійти іншим способом.

З аналізу рівняння (5) за умови $S_{\text{тр}} \approx S_{\text{уд}}$ (для випадку регулярної структури волокнистих наповнювачів) маємо вираз для ефективного радіусу пор

$$t = \frac{\eta h^2}{2 \sigma \cos \Theta \cdot t}, \quad (6)$$

тобто, знаючи реологічні властивості просочувального зв'язуючого й експериментальну кінетичну криву процесу просочування, можна розрахунковим шляхом знайти значення ефективного радіусу пор $r_{\text{еф}}$. Причому це значення не повинно залежати від характеру кінетичної кривої, тобто від конкретного вибору точки O (t_0 , h_0) на відрізьку кінетичної кривої (див. Фіг.1).

З наступного рівняння (7) можна також знайти значення ефективного радіусу пор $r_{\text{еф}}$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r \sigma \cos \Theta}{4 \eta h} \Rightarrow r_{\text{еф}} = \frac{dh}{dt} \frac{4 \eta h}{\sigma \cos \Theta} = \tan \alpha \frac{4 \eta h}{\sigma \cos \Theta} \quad (7)$$

де $\tan \alpha$ - тангенс кута нахилу дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу.

Таким чином, за розробленим способом, маючи експериментальну кінетичну криву просочування і знаючи тангенс кута нахилу ($\tan \alpha$) дотичної до експериментальної кінетичної кривої у фіксований момент часу (t) за фіксованої висоти підйому просочувальної рідини (h), а також її реологічні властивості, а саме в'язкість (η),

поверхневий натяг (σ) та крайовий кут змочування (Θ), можна по формулі (7) знайти шуканий ефективний радіус пор $r_{\text{еф}}$ тканого армуючого наповнювача, або волокнистого наповнювача з регулярною структурою.

Очевидно, що при коректній побудові експериментальних кінетичних кривих значення $r_{\text{еф}}$, отримані за цими двома рівняннями (6) і (7), не повинні суттєво відрізнятись.

Спробуємо тепер знайти ефективний капілярний радіус для випадку гранично ущільненого армуючого волокнистого наповнювача розрахунковим шляхом. Теоретично ефективний капілярний радіус гранично ущільненого армуючого волокнистого наповнювача круглого перетину можна розрахувати за формулою

$$r_{\text{еф}} = \frac{2S}{\Pi},$$

де S - площа перетину капіляра,
 Π - периметр перетину капіляра.

В ідеальному випадку безпосереднього контакту циліндричних волокон одного діаметру (скляних волокон у нашому випадку) найбільш імовірно є гексагональна структура їх розташування, тобто структура гранично ущільненого армуючого волокнистого наповнювача (див. Фіг.2). У цьому випадку можна припустити, що полімерне зв'язуюче тече по каналах, що мають форму зачорненої фігури на Фіг.2.

Тоді, розрахувавши значення Π і S для цього ідеалізованого випадку, будемо мати

$$r_{\text{еф}} = \frac{2S}{\Pi} = \beta d_{\text{в}} \frac{\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}}{\pi},$$

де $d_{\text{в}}$ - діаметр елементарного волокна наповнювача,

β - коефіцієнт звивистості, який можна наближено розрахувати за формулою

$$\beta = \frac{h}{\ell},$$

де h - висота елементарного шару волокнистого наповнювача,

ℓ - довжина каналу, що огинає волокна по висоті h , яка у нашому випадку дорівнює

$$h = d_{\text{в}} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \right).$$

Без урахування середньої довжини каналу по його перетину, будемо мати

$$\ell = 0,833\pi d_{\text{в}}.$$

Тоді

$$\beta = 0,713,$$

$$r_{\text{еф}} = \frac{2S}{\Pi} = \beta d_{\text{в}} \frac{\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}}{\pi} = 0,036 d_{\text{в}} \quad (8)$$

Волокнисті наповнювачі конструкційного призначення, а саме джгутові і ткані на основі скляних волокон, виготовляються із ниток, що мають діаметр елементарних волокон біля 9-11 мкм, тобто можна прийняти середнє значення

$d_{\text{в.ср}} = 10 \text{ мкм}$. Тоді значення $r_{\text{еф}}$ гранично ущільненого армуючого волокнистого наповнювача за формулою (8) дорівнює

$$r_{\text{еф}} = 0,036 d_{\text{в.ср}} = 0,036 \cdot 10 \text{ мкм} = 0,36 \text{ мкм}.$$

Для порівняння наведемо значення для $r_{\text{еф}}$, отримані за формулами (6) і (7) відповідно: $r_{\text{еф}} = 41 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ і $r_{\text{еф}} = 0,40 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Таким чином, розроблений спосіб може бути застосований для визначення ефективного радіуса пор склотканого наповнювача $r_{\text{еф}}$ за формулами (6) або (7), або для гранично ущільненого волокнистого наповнювача за формулою (8), тобто може бути використаним при моделюванні реального технологічного процесу просочування.

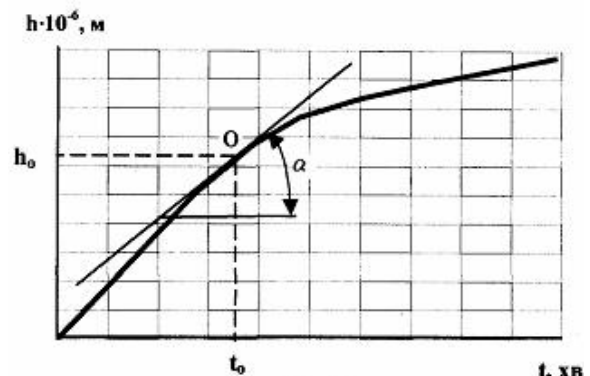
Використання способу, що пропонується, дозволяє підвищити точність та ефективність визначення ефективного радіуса пор полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів регулярної структури та полімерних (реактопластичних) зв'язуючих.

Джерела інформації:

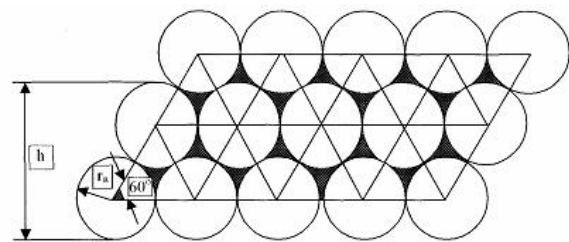
1. Прохоренко П.П., Довгялло Г.И., Корнев А.П., Мигун Н.П. Способ измерения эффективного радиуса пор в пористых изделиях. Авторское свидетельство СССР № 1742681. МКИ G 01 N 15/08. Опубл. в Б.И. № 23, 1992 г.

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

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



Фіг. 1



Фіг. 2