



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15244 (13) U
(51) МПК (2006)
G01N 21/33 (2006.01)
G01N 21/59

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЛЕТЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ В НЕЗАТВЕРДІЛОМУ ПРЕПРЕЗІ

1

(21) u200512821

(22) 29.12.2005

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Колосов Олександр Євгенович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИ-
ТУТ"

(57) 1. Спосіб визначення вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі із композиційного матеріалу на основі тканих наповнювачів, просочених розчином полімерного зв'язуючого, що включає термостатування препрега в теплообмінній камері для моделювання процесу сушіння, пропускання через препрег пучка світла від джерела світла в перпендикулярному до поверхні препрега напрямі, реєстрацію коефіцієнта направленої світлопропускання як інтенсивності пучка світла в часі, що пройшло через препрег, який **відрізняється** тим, що проводять локалізацію світлового випромінювання на поверхні препрега шляхом використання циліндричного пучка світла, величину діаметра світлової плями якого на поверхні препрега вибирають залежно від щільності структури і товщини досліджуваного зразка препрега, проводять вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значен-

2

значенням вмісту летючих компонентів, причому при реєстрації коефіцієнта направленої світлопропускання і при виборі еталонного значення коефіцієнта направленої світлопропускання проводять варіювання відстані від джерела світла до поверхні досліджуваного зразка препрега, а величину вмісту летючих компонентів у незатверділому препрезі визначають при досягненні мінімальної відхилення поточної величини коефіцієнта направленої світлопропускання, який отримують при заданому значенні часу і температурі сушіння, від еталонного значення коефіцієнта направленої світлопропускання, що отримують за тих же умов, в результаті чого також визначають необхідність подальшого сушіння препрега.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значенням вмісту летючих компонентів проводять шляхом нормування кінетичних кривих сушіння зразків незатверділих препрегів.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при освітленні зразка незатверділого препрега використовують як модульоване, так і демодульоване світло з довжиною хвилі випромінювання від 400 до 700 нм.

Корисна модель відноситься до області неруйнівного контролю, зокрема, до способів діагностики вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі (тобто заздалегідь просоченому полімерними зв'язуючими волокнистому наповнювачі) із композиційних матеріалів на основі тканих наповнювачів, просочених розчином полімерного зв'язуючого, що знаходять широке застосування при виробництві тканих композиційних матеріалів.

Відомі різноманітні способи визначення летючих в незатверділому препрезі - такі, як радіометричні (мічені атоми), спектральні (по спектру випромінювання) і інші [1]. Недоліком відомих способів є складність їх здійснення.

Так, у ваговому способі визначення вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі використовують круглий зразок просоченого наповнювача діаметром 100мм, або квадратний зразок 100 x 100мм [1, стор. 96-96]. Зразок зважують до і після 5-хвилинної сушки в термостаті при 160°C. Шуканий вміст летючих Л визначають по формулі:

$$Л = \frac{A_2 - A_3}{A_2} \cdot 100\%,$$

де A_2 - маса просоченого зразка наповнювача до сушки, г;

A_3 - маса просоченого зразка наповнювача після сушки, г.

(13) U
(11) 15244
(19) UA

Цей спосіб визначення вмісту летючих розрізняється температурою сушки, вимагає періодичного зважування зразків препрегів і безлічі вимірювань для отримання статистичне достовірних результатів, що істотно знижує його достовірність.

Як найближчий аналог (прототип) вибраний спосіб визначення вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі із композиційного матеріалу на основі тканих наповнювачів, просочених термостатуючим полімерного зв'язуючого, що включає термостатуювання препрега в теплообмінній камері, причому через препрег пропускають пучок світла в перпендикулярному до його поверхні напрямі, реєструють в часі зміну інтенсивності пучка світла, що пройшло через препрег, і розраховують швидкість зміни інтенсивності, по якій судять про величину вмісту летючих компонентів у препрезі [2].

Проте і спосіб прототипу не забезпечує високої достовірності результатів досліджень унаслідок недостатнього врахування реальних умов процесу вимірювань, структурних властивостей отриманого препрега, включаючи товщину матеріалу, що просочується і потім висушується.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення достовірності результатів вимірювань і контролю вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі в процесі його сушки як за рахунок врахування структурних властивостей висушуваного матеріалу, так і за рахунок локалізації світлового випромінювання.

Поставлена мета досягається тим, що у способі визначення вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі із композиційного матеріалу на основі тканих наповнювачів, просочених розчином полімерного зв'язуючого, що включає термостатуювання препрега в теплообмінній камері для моделювання процесу сушки, пропускання через препрег пучка світла від джерела світла в перпендикулярному до поверхні препрега напрямі, реєстрацію коефіцієнта направленої світлопропускання як інтенсивності пучка світла в часі, що пройшло через препрег, новим є те, що проводять локалізацію світлового випромінювання на поверхні препрега шляхом використання циліндричного пучка світла, величину діаметра світлової плями якого на поверхні препрега вибирають залежно від щільності структури і товщини досліджуваного зразка препрега, проводять вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значенням вмісту летючих компонентів, а величину вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі визначають при досягненні мінімального відхилення поточної величини коефіцієнта направленої світлопропускання, який отримують при заданому значенні часу і температурі сушки, від еталонного значення коефіцієнта направленої світлопропускання, що отримують за тих же умов, в результаті чого визначають необхідність подальшої сушки препрега.

Вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значенням вмісту летючих компонентів проводять шляхом нормування кінетичних кривих сушіння зразків незатвер-

ділих препрегів.

При реєстрації коефіцієнта направленої світлопропускання і при виборі еталонного значення коефіцієнта направленої світлопропускання проводять варіювання відстані від джерела світла до поверхні досліджуваного зразка препрега.

При освітленні зразка незатверділого препрега використовують як модульоване, так і демодульоване світло з довжиною хвилі випромінювання від 400 до 700 нм.

Перераховані вище ознаки складають сутність корисної моделі.

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

Як відзначено в [3], є обґрунтованим використання оптичного методу (а саме методу світлопропускання) для дослідження кінетики як просочення, так і сушки (або попередньої сушки). Як в пропонованому способі, так і в способі прототипу, використання методу світлопропускання обумовлено його відносною простотою і достовірністю.

Метод світлопропускання заснований на зміні оптичних властивостей сухого тканого матеріалу (склонаповнювача) при зануренні його в полімерне зв'язуюче [3]. Зіставлення різних методів показало, що метод, заснований на реєстрації інтенсивності світлопропускання тонкого прозорого пористого об'єкту (попередньо висушеної склотканини) в процесі (попереднього) сушіння, може бути використаний для вивчення кінетики цього процесу, а також для вивчення чинників, що впливають на цей процес [4-6].

Результати досліджень показали, що із загальної інтенсивності пучка паралельного світлового випромінювання поглинається тим менша їх частка, чим глибше відбулося просочення. Цей факт можна пояснити тим, що при проникненні світлового променя з одного середовища в інше воно заломлюється відповідно до закону заломлення Снелліуса, оскільки обидва середовища мають різні показники заломлення.

Дійсно, при витісненні повітря з пористого тіла розчином полімеру змінюються умови проходження і розсіювання світла. Показник заломлення повітря ($n_{\text{п}}=1,003$) значно нижче, ніж показник заломлення слюди (1,5620) або скла ($n_{\text{с}}=1,5-1,7$). У свою чергу, показник заломлення розчинів полімерів складає $n_{\text{р.п.}}=1,4-1,5$.

Падаючий світловий промінь при зустрічі із скляним наповнювачем круглого поперечного перетину завжди поступатиме на поверхню наповнювача під кутом і розсіватиметься по всіх напрямках. Тому через волокно проходить лише частина первинного променя, і воно є порівняно світлопроникним.

Якщо ж волокна оточені зв'язуючим, показник заломлення якого близький до показника заломлення наповнювача, то світловий промінь заломлюється трохи, тобто композиція більш світлопроникна у порівнянні з чистим наповнювачем. Тому при заміні повітря полімером світло розсівається значно менше, тобто світлорозсіювання зменшується, а світлопропускання зростає.

До основних структурних властивостей зразка наповнювача відносять його товщину, пористість, а також капілярно-пористі властивості і наявність поверхневої обробки складаючих його волокон (наявність на поверхні волокон замаслювачів, апретів і ін.).

Існує певний взаємозв'язок між структурними властивостями просочуваного (або висушуваного) наповнювача (зокрема, його товщиною, капілярно-пористими властивостями його волокон), і фізико-механічними властивостями полімерного зв'язуючого, зусиллям натягнення наповнювача, а також параметрами світлового випромінювання (діаметром світлової плями, що покриває наповнювач, поляриністю і модульованістю випромінювання).

Ще однією особливістю пропонованого способу є локалізація світлового випромінювання, тобто використання як світлового випромінювання циліндричного пучка світла. Циліндрична форма пучка світла визначається тим, що для підвищення достовірності процесу вимірювань необхідно проводити реєстрацію світлопропускання інтегрально: як по товщині наповнювача, так і по його поверхні в умовній зоні просочення і сушки, тобто по всьому фронту просочення і сушки в досліджуваній зоні.

При освітленні зразка незатверділого препрега використовують як модульоване, так і демодульоване світло з довжиною хвилі випромінювання від 400 до 700 нм. У свою чергу, використання модульованого світла підвищує точність вимірювань у порівнянні з використанням немодульованого світла.

Варіювання відстані від джерела світла до поверхні зразка, що висушується, дозволяє локалізувати умовний діаметр зони сушки залежно від структурних властивостей наповнювача, його натягнення, від дози і фізико-хімічних властивостей нанесеного зв'язуючого, а також від умов сушіння. При цьому чим менше діаметр пір полотна, тим ближче повинне розташовуватися джерело світла до поверхні наповнювача, що висушується, і навпаки.

У розробленому способі вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значенням вмісту летючих компонентів проводять шляхом нормування сімейства кінетичних кривих сушіння зразків незатверділих препрегів. Це значно підвищує точність і достовірність отримуваних результатів.

Варіантом реалізації розробленого способу є те, що проводять оцінку вмісту летючих компонентів по відношенню величин коефіцієнтів направленої світлопропускання двох препрегів, перший з яких отримують на основі зв'язуючого без летючого розчинника, а другий отримують на основі зв'язуючого з летючим розчинником, причому вимірювання коефіцієнтів направленої світлопропускання для вказаних препрегів проводять відразу після закінчення процесу просочення, але до початку процесу сушки (попередньої сушки).

Корисна модель пояснюється Фіг.1-2, де на Фіг.1 показана схема вимірювання вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі, а на Фіг.2

показана характерна зміна кінетики коефіцієнтів світлопропускання k_t при сушці (або при попередній сушці) зразка незатверділого препрега протягом часу $t_c = \tau$.

Як зразок препрега використовували смужку препрега на основі кремнеземної склотканини КТ-11-ТОА (ТУ 6-11-175-77) фіксованої товщини $0,23 \cdot 10^{-3}$ м і зв'язуючого на основі бакелітового лака ЛБС-4 (ГОСТ 901-78).

Довжина зразка складала 0,2 м, ширина (для локалізації краєвих ефектів, що виникають при розтягуванні зразка) складала 0,04 м.

Натягнення смужки наповнювача складало 5 Н. Вихідний процентний вміст летючих компонентів позначено цифрами у кривих і визначено протягом 5-хвилинної сушки препрегів при температурі 160°C .

Сушку (попередню сушку) просочених тканин наповнювачів при фіксованому натягненні наповнювача проводили в дюралевому теплообмінному осередку з довжиною хвилі $\lambda = 600$ нм від галогенної лампи накаливання. Середнє значення світлопропускання визначали на підставі 10 вимірювань на часові значення. Кінетику світло пропускання висушуваних зразків реєстрували за допомогою самописця КСП-4.

Спосіб здійснюють таким чином.

Проводять деформування зразка просоченого і висушуваного матеріалу шляхом його розтягування з подальшою реєстрацією ступеня просочення по значенню (кінетиці) світлопропускання зразка при освітленні його поверхні з боку нанесу полімерного зв'язуючого, що просочується, світлом.

При освітленні поверхні зразка використовують циліндричний пучок модульованого світла, діаметр світлової плями якого на поверхні просоченого зразка в зоні просочення не перевищує діаметра плями нанесеного зв'язуючого.

Проводять вибір еталонних значень коефіцієнта направленої світлопропускання зразків незатверділих препрегів з наперед заданим значенням вмісту летючих компонентів. При цьому величину вмісту летючих компонентів в незатверділому препрезі визначають при досягненні мінімального відхилення поточної величини коефіцієнта направленої світлопропускання, який отримують при заданому значенні часу і температурі сушки, від еталонного значення коефіцієнта направленої світлопропускання, що отримують за тих же умов.

Проводять ряд вимірювань ступеня просочення і подальшої сушки при варіюванні відстані від джерела світла до поверхні просочуваного або висушуваного зразка залежно від умов просочення або сушки. У залежності від отриманих результатів (у тому числі при визначенні часу сушки, при перевищенні якого кінетична крива досягає "плато" насичення) визначають необхідність подальшої сушки препрега.

Як варіант реалізації способу, проводять оцінку вмісту летючих компонентів по відношенню величин коефіцієнтів направленої світлопропускання двох препрегів, перший з яких отриманий на основі зв'язуючого без летючого розчинника, а другий отриманий на основі зв'язуючого з летючим

розчинником, причому вимірювання коефіцієнтів направленої світлопропускання для вказаних препрегів проводять відразу після закінчення процесу просочення, але до початку процесу сушки.

Зразок тканого наповнювача закріплювали за допомогою затиску 2 для створення необхідного зусилля натягнення наповнювача, кріпили через ролик 3 до вантажу 4 і поміщали в зазорі прямокутного перетину виготовленої з дюралевого сплаву теплообмінної камери 5. Як теплоносії використовували воду, а також масло.

За допомогою теплообмінної камери досягали потрібну температуру сушіння (попереднього сушіння). Температуру в зоні сушки тканого наповнювача заміряли за допомогою термопари (на Фіг.1 не показано).

Для реєстрації світлопропускання зразка 1 використовували експериментальний пристрій "Вимірювач пропускання світла-8204" (розробник - СКБ наукового приладобудування Інституту механіки полімерів Латвії, м. Рига). Основні параметри Вимірювача ІПС-8204:

діапазон вимірювань коефіцієнта світлопропускання - від 0,000001 до 0,96;

межі основної погрішності вимірювання коефіцієнта пропускання, що допускається, складає $\pm 5\%$;

збіжність вимірювань (по ГОСТ 16263-70) складає 3% ;

чутливість приймачів по коефіцієнту пропускання в діапазоні довжин хвиль від 400 до 700нм, не гірше 0,001;

висока швидкодія (400 вимірювань/с);

накопичення результатів вимірювань і можливість порівняння з введеними еталонними значеннями;

можливість вимірювань в статичному і динамічному режимах.

Через вікно 6 зразок 1 просвічували за допомогою джерела стабілізованого модульованого світла 7 (лампа накаливання СЦ-61), конструктивно виконаного з можливістю вертикального переміщення щодо поверхні наповнювача 1. За допомогою джерела 7 на виході генерували циліндричний пучок модульованого світла (позначений штриховою вертикальною лінією на Фіг.1) з діаметром плями на поверхні зразка, що висушується.

Енергію джерела 7 перетворювали в електричний сигнал на фотодіоді 8 типу ФД-1, закріпленому в підставці 9, і реєстрували вимірювачем світлопропускання 10 типу ІПС-8204 з подальшим записуванням на самописці 11 типу КСП-4 (ГОСТ 7164-66).

Діапазон вимірювання напруги фотоемісії складав 0...50мВ з точністю вимірювань $\pm 0,5\text{мВ}$. Для запобігання попадання зв'язуючого 12, нагрітого, як і поверхня наповнювача в зоні сушки, за допомогою термостата У-10 до необхідної температури, на фотодіод 8, використовували скло 13.

Теплообмінний осередок з досліджуванним зразком вмонтовували безпосередньо на підставі 9. При вимірах також варіювали відстань від джерела 7 до поверхні наповнювача 1. Кінетичні криві сушки будували за усередненням п'яти вимірю-

вань на одну криву. При цьому середня величина вимірювань мала статистичну надійність в межах $\rho=90\pm 5\%$.

Було досліджено, що характерна кінетична крива світлопропускання при сушінні має дільниці пропорційності і насичення. Для порівняння час насичення також визначали як точку перетину кінетичної кривої при виході на дільницю насичення, тобто як точку перетину дотичних до двох дільниць кінетичної кривої сушки.

Для приведених на Фіг.2 кривих попереднього сушіння препрегів в початковому стані величина нанесення зв'язуючого (лака ЛБС-4) на склотканину КТ-11-ТОА становила 35%, температура попереднього сушіння 120°C , час попереднього сушіння 10хв, зусилля натягнення $N=3\text{H}$.

Таким чином, за розробленим способом для прогнозування вмісту летючих компонентів в препрезі необхідно побудувати сімейство еталонних кривих світлопропускання з фіксованим початковим вмістом летючих (тобто провести нормування), а процентний вміст летючих компонентів в препрегах з наперед невідомим вмістом летючих компонентів можна прогнозувати на основі порівняльного аналізу (мінімізації відхилення поточних значень від еталонних) відповідних кінетичних кривих попереднього сушіння.

Також на основі аналізу кривих світлопропускання при сушінні (Фіг.2) було визначено, за аналогією із способом прототипу, що середня швидкість зміни світлопропускання за 5хв попереднього сушіння становила 0,27 одиниць за хвилину (при 5%-вому початковому вмісті летючих компонентів), час досягнення насичення становив 5,9хв, відношення початкових коефіцієнтів світлопропускання становило 0,73.

Таким чином, використання запропонованої рисової моделі дозволяє проводити більш достовірне дослідження кінетики сушки тканих наповнювачів полімерними зв'язуючими як за рахунок врахування структурних властивостей досліджуваного зразка (його товщини, капілярно-пористих властивостей), умов сушіння (натягнення зразка, температури просочення або сушіння, властивостей зв'язуючого), так і за рахунок локалізації і використання модульованого світлового випромінювання в зоні сушки.

Це, у свою чергу, підвищує достовірність реєстрації світлопропускання у порівнянні із способом прототипу в середньому на 10-15%, а також дозволяє одержувати статистично більш достовірні результати при побудові інтегральних кінетичних кривих сушки.

Джерела інформації

1. Шалун Г.Б., Сурженко Е.М. Слоистые пластики. - Л.: Химия, 1978. - с.112,121.

2. Колосов А.Е., Нагнибеда И.Е., Колосов В.Е., Пристайлов С.О., Сандалов А.В., Демиденко Б.Я. Способ определения содержания летучих компонентов в неотвержденном препреге. Авторское свидетельство СССР №1714472, 1991г. МПК 7 G01N 21/33.

3. Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. - М., 1954. - 296 с.

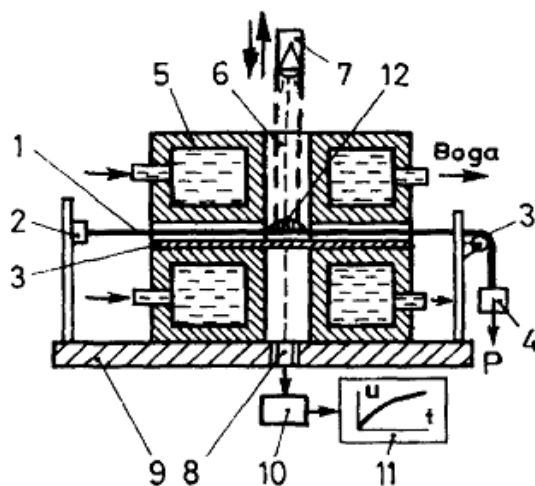
4. Пегловский В.Л., Ивина А.В. Оборудование

для пропитки и сушки рулонных материалов. Обзорная информация. Цинтихимнефтемаш, М.: 1984. - 38 с.

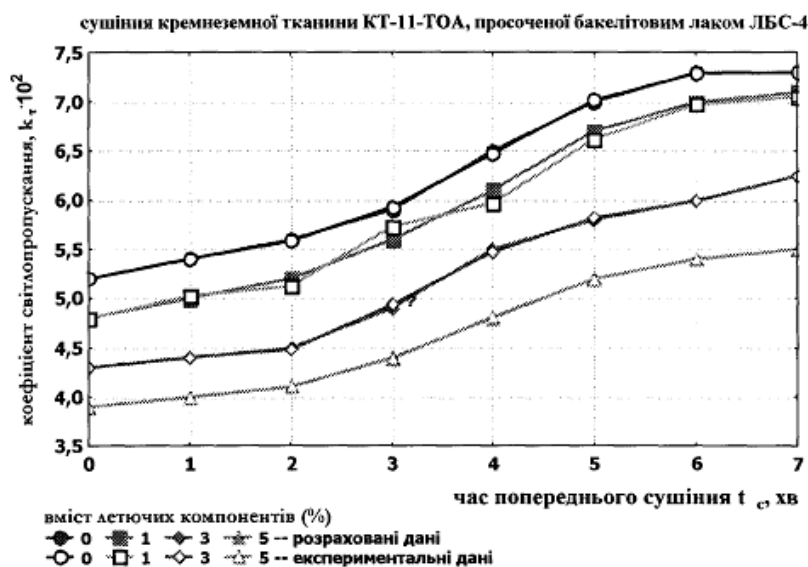
5. Корсунский Л.М., Басин В.Е., Аснович Л.З. Методы изучения пропитки пористых материалов // Электротехническая промышленность. Сер.

Электротехнические материалы. - 1975. №7 (60). - С. 3-5.

6. Сандалов А.В., Демиденко Б.Я., Абрамчук С.С. Оптический контроль поврежденности организов // Механика композитных материалов. Рига, 1983. №1. - С. 167-169.



Фиг. 1



Фиг. 2