



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30123 (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 У СТРУКТУРІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОРІЄНТОВАНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ

1

2

(21) u200712279

(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 у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів, що включає заповнення просочувальною рідиною досліджуваного зразка пористого матеріалу і проведення подальших досліджень його структурних характеристик, який **відрізняється** тим, що здійснюють отверджування просоченого орієнтованого волокнистого композиту за визначеного зусилля натягнення при просочуванні і сушінні, роблять мікрошліф його перерізу у поперечному до волокон напрямі, у перерізі мікрошліфа експериментально досліджують розподіл довжин поміж суміжними волокнами при наперед заданій кількості вимірювань, отримуючи таким чином експериментальну гістограму або функцію розподілу пор за розмірами, знаходять співвідношення для теоретичної кривої розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами ℓ у структурі мікрошліфа затверділого волокнистого композита, знаходять об'єм пор, питому поверхню, шорсткуватість поверхні та звивистість як характеристики еквівалентного циліндричного капіляра, а ефективний радіус пор $r_{\text{еф}}$ або еквівалентний капілярний радіус визначають як відношення подвоєного об'єму пор еквівалентного циліндричного капіляра до його питомої поверхні за співвідношенням

$$r_{\text{еф}} = \frac{2\beta_0 \sqrt{2}\Gamma(1/c_\ell)}{k_0 b_\ell^{(1/c_\ell)}\Gamma(2/c_\ell)},$$

де k_0 – шорсткуватість поверхні еквівалентного циліндричного капіляра,

β_0 – звивистість еквівалентного циліндричного капіляра,

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

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

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що теоретичну криву розподілу $G(\ell)$ пор за розмірами і 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 поміж суміжними волокнами, мкм.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що виміри відстаней і поміж 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 поміж 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

UA (19)
30123 (11)
U (13)

поровому просторі пористого тіла залежно від розмірів пор, на підставі чого будують гістограму розподілу пор за розмірами і далі знаходять шуканий ефективний радіус пор [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.

Як прототип вибраний спосіб вимірювання ефективного радіуса пор у пористих виробках, що включає заповнення рідиною еталонного виробу, приведення його в контакт із досліджуванним зразком, при цьому вимірюють радіус циліндрового наскрізного капіляра, герметизують після заповнення рідиною вільний кінець капіляра, вимірюють довжину стовпчика рідини в капілярі до приведення в контакт з вимірюваним виробом і після контакту у момент досягнення капілярної рівноваги визначають ефективний радіус пор із співвідношення

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

де σ - коефіцієнт поверхневого натягнення змочуючої рідини, P_a - атмосферний тиск, R - радіус капіляра, θ - крайовий кут змочування, $\ell_{\text{проп}}$ - довжина стовпчика рідини до приведення у контакт з вимірюваним виробом, $\ell_{\text{ост}}$ - довжина стовпчика рідини після встановлення капілярної рівноваги, ℓ_o - довжина капіляра [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 визначення ефективного радіуса пор 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 У способі визначення ефективного радіуса пор у структурі полімерних композиційних матеріалів на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів що включає заповнення просочувальною рідиною досліджуваного зразка пористого матеріалу і проведення подальших досліджень його структурних характеристик, новим є те, що, здійснюють отвердження просоченого орієнтованого волокнистого композиту за визначеного зусилля натягнення при просочуванні і сушінні, роблять мікрошліф його перерізу у поперечному до волокон напрямі, у перерізі мікрошліфа експериментально досліджують розподіл довжин між суміжними волокнами при наперед заданій кількості вимірювань, отримуючи таким чином експериментальну гістограму або функцію розподілу пор за розмірами, знаходять співвідношення для теоретичної кривої розподілу

$G(\ell)$ пор за розмірами ℓ у структурі мікрошліфа затверділого волокнистого композита, знаходять об'єм пор, питому поверхню, шорсткуватість поверхні та звивистість як характеристики еквівалентного циліндричного капіляра, а ефективний радіус пор $r_{\text{еф}}$ або еквівалентний капілярний радіус визначають як відношення подвоєного об'єму пор еквівалентного циліндричного капіляра до його питомої поверхні за співвідношення

$$r_{\text{еф}} = \frac{2\beta_o}{k_o} \frac{\sqrt{2}\Gamma(1/c_\ell)}{b_\ell^{(1/c_\ell)}\Gamma(2/c_\ell)},$$

де k_o - шорсткуватість поверхні еквівалентного циліндричного капіляра,

β_o - звивистість еквівалентного циліндричного капіляра,

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

$\Gamma(1/c_\ell)$ - гама-функція Ейлера.

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.

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 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 винаходу і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Розроблений спосіб є ефективним для визначення структурних характеристик, зокрема, ефективного радіуса пор, 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 1200X).

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 $i \omega_1$ 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 ефективного радіуса пор або ефективного капілярного радіуса у структурі полімерних композиційних матеріалах на основі орієнтованих волокнистих наповнювачів полягає в наступному.

Досліджують зразки матеріалів, вирізані з однонаправленого затверділого зразка склопластика (органопластика) джгутового типу, попередньо просоченого розчином полімерного зв'язуючого. 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 330од.

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 МММ-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 проводили між суміжними волокнами уздовж випадкової січної, проведеної в площині шліфа, а діаметри волокон заміняли 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 між суміжними волокнами у площині шліфа орієнтованого волокнистого композита, 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 затверділого волокнистого композита (див. Фіг.1) можна описати за допомогою рівняння (1):

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

де ρ - випадкова величина, що характеризує відстані між 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.

Вище було відзначено, що волокнистий наповнювач у загальному випадку не можна розглядати як просту суму лінійних капілярів з однаковим перерізом. Найбільш адекватним уявленням структури волокнистого наповнювача є структура капілярно-пористого тіла, яка складається із системи паралельно-звивистих капілярів різних радіусів, яку можна детермінувати за допомогою функції розподілу пор радіусом ρ по розмірах $\varphi(\rho)$.

Пористість ε у капілярно-пористому тілі згідно [1] визначається так:

$$\varepsilon = N^0 \pi \beta \int_0^\infty \rho^2 \varphi(\rho) d\rho = \frac{N^0 \pi \beta_0 \rho^{-2}}{4} = \frac{N^0 \pi \beta_0}{4} \int_0^\infty \rho^2 \varphi(\rho) d\rho = \frac{N^0 \pi \beta_0}{b^{(2/c_\ell)}} \frac{\Gamma(3/c_\ell)}{\Gamma(1/c_\ell)} \quad (2)$$

де N^0 - кількість замірів поміж волокнами у площині шліфу.

Тоді питому внутрішню поверхню $S_{уд}$ можна визначити таким чином:

$$S_{уд} = k N^0 \pi \beta \int_0^\infty \rho \varphi(\rho) d\rho = k N^0 \pi \beta_0 \rho^{-2} = k_0 N^0 \pi \beta_0 \int_0^\infty \rho \varphi(\rho) d\rho = \frac{k_0 N^0 \pi \beta_0}{b^{(2/c_\ell)}} \frac{\Gamma(3/c_\ell)}{\Gamma(1/c_\ell)} \quad (3)$$

де k - фактор шорсткуватості стінок капілярів, який залежить від стану поверхні армуючого наповнювача,

β - коефіцієнт звивистості.

Якщо прийняти, як і в [1, 8], як ефективний (або еквівалентний капілярний радіус) $r_{еф}$ шуканого волокнистого наповнювача гідралічний радіус, який визначається за аналогією з циліндричним капіляром, як відношення подвоєного об'єму пор до їх поверхні, то будемо мати:

$$r_{еф} = \frac{2\varepsilon}{S_{уд}} = \frac{2}{k_0} \left[\int_0^\infty \rho^2 \varphi(\rho) d\rho / \int_0^\infty \rho \varphi(\rho) d\rho \right] \quad (4)$$

З урахуванням (2) і (3) будемо мати:

$$r_{еф} = \frac{2\beta_0}{k_0} \frac{\sqrt{2}\Gamma(1/c_\ell)}{b_\ell^{(1/c_\ell)} \Gamma(2/c_\ell)} \quad (5)$$

де коефіцієнти k_0 і β_0 можна трактувати як поправочні коефіцієнти, що враховують специфіку структури орієнтованих волокнистих наповнювачів як капілярно-пористого середовища (відповідно шорсткуватість поверхні і звивистість еквівалентного циліндричного капіляра).

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 та за допомогою рівнянь (2–5) параметри для шліфу скловолокнистого орієнтованого наповнювача (див. Фіг.1) для $N^0=2500$ замірів за умови $k_0=\beta_0=1$ (для однонаправлених скловолокнистих наповнювачів, зокрема, склорівінгу), виявились такими: $b_\ell=0,132$; $c_\ell=0,989$; $\varepsilon=0,3$; $S_{уд}=145,3\text{м}^{-1}$; $2r_{еф}=8\cdot 10^{-6}\text{м}$.

Таким чином, використання способу, що пропонується, дозволяє підвищити точність та ефективність визначення ефективного радіуса пор 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 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. Прохоренко П.П., Довгало Г.И., Корнев А.П., Мигун Н.П. Способ измерения эффективного радиуса пор в пористых изделиях. Авторское свидетельство СССР №1742681. МКИ G01N15/08. Оубл. в Б.И. №23, 1992р.

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.

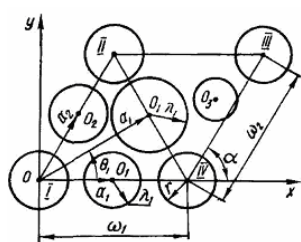
6. Колосов А.Е., Клявлин В.В. Детерминирование параметров геометрической модели структуры ориентированно армированных волокнистых композитов// Механика композит, материалов. - 1987. - №6. - С.990-998.

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

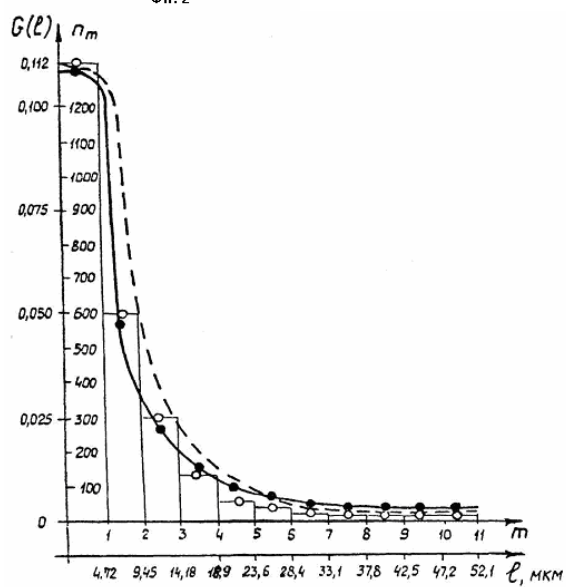
8. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. - Л.: Химия, 1969. - 336с.



Фіг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3