

2. Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 183-188.
3. Girin, O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification [Text] / O. B. Girin // Materials Development and Processing. – Weinheim : WILEY-VCH, 2000. – V. 8. – P. 189-194.
4. Girin, O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof [Text] / O. B. Girin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – Vol. 303-304. – P. 99-105.
5. Girin, O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs [Text] / O. B. Girin // International Journal of Material Science. – 2012. – V. 2, №4. – P. 108-118.
6. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов [Текст] : монография / Г. Вассерман, И. Гревен ; пер. с нем. В. Я. Агароника. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1969. – 654 с.
7. Гири́н, О. Б. Увеличение плотности электроосаждаемых металлов под действием центробежной силы [Текст] / О. Б. Гири́н, И. Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/5. – С. 4-7.
8. Способ рентгеновского дифрактометрического анализа текстурованных материалов [Текст] : пат. 1629828 Рос. Федерация: МКИ5 G 01 N 23/20 / Гири́н О. Б., Воробьев Г. М., ; заявитель и патентообладатель Днепропетровский металлург. ин-т. – №4618592/25 ; заявл. 12.12.88 ; опубл. 23.02.91, Бюл. № 7. – 2 с.
9. Girin, O. B. Nonconventional X-ray Diffraction Techniques for Coating Characterization [Text] / O. B. Girin // Solidification 1998. – Warrendale : The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. – P.161-169.
10. Girin, O. B. Texture of Electrodeposited Copper Coatings as Related to their Substructure, Granular Structure and Surface Morphology [Text] / O. B. Girin, Yu. O. Proshenko, E. P. Kalinushkin // Textures and Microstructures. – 2000. – V. 34, № 2-3. – P. 171-179.
11. Вишняков, Я. Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах [Текст] : монография / Я. Д. Вишняков, А. А. Бабарэко, С. А. Владимиров, И. В. Эгиз ; под ред. Н. В. Агеева. – М. : Наука, 1979. – 343 с.
12. Girin, O. B. Texture Development and Texture/Property Relations in Electrodeposits [Text] / O. B. Girin // Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits. – Warrendale : TMS, 1995. – P. 103-114.

*Аналізується отримане уточнене прогно-
стичне кінетичне рівняння процесу просо-
чування волокнистих наповнювачів епоксид-
ними зв'язуючими з використанням класичної
теорії фільтрації з урахуванням структур-
них характеристик волокнистих наповнювачів
як капілярно-пористих тіл, а також техноло-
гічних параметрів процесу — зусилля натя-
гнення волокнистих наповнювачів, реологічних
властивостей епоксидних зв'язуючих і тиску
при просочуванні. Вказані шляхи інтенсифікації
процесу просочування*

*Ключові слова: кінетика, процес, просочу-
вання, волокнистий наповнювач, композиція,
епоксид, полімер*

*Анализируется полученное уточненное про-
гностическое кинетическое уравнение процесса
пропитки волокнистых наполнителей эпоксид-
ными связующими с использованием класси-
ческой теории фильтрации с учетом струк-
турных характеристик волокнистых
наполнителей как капиллярно-пористых тел,
а также технологических параметров процес-
са — усилия натяжения волокнистых напол-
нителей, реологических свойств эпоксидных свя-
зующих и давления при пропитке. Указаны пути
интенсификации процесса пропитки.*

*Ключевые слова: кинетика, процесс, утечки,
волокнистый наполнитель, композиция, эпок-
сид, полимер*

УДК 535.024: 620.168: 678.02: 678.5.059

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ПРОСОЧУВАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ КОМПОЗИЦІЯМИ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

О. Є. Колосов

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: a-kolosov@ukr.net; a-kolosov@i.ua

В. І. Сівецький

Кандидат технічних наук, професор*

Л. А. Кричківська*

О. П. Колосова

Науковий співробітник**

*Кафедра хімічного, полімерного та
силікатного машинобудування

**Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

пр. Перемоги 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Процес просочування орієнтованих і рулонних волокнистих наповнювачів (ВН) (папір, картон, джгути, тканини тощо) розчинами епоксидних зв'язуючих (ЕЗ) широко застосовується в машинобудуванні, хімічній, целюлозно-паперовій, текстильній, електротехнічній та інших галузях промисловості [1].

Такі використовувані матеріали, як ортопедичні імплантанти та ендопротези, декоративні шаруваті пластики, синтетична фанера, гетінакс, електроізоляційні матеріали (текстоліт, ізоляційні стрічки і інш.), штучний шпон, конструкційні матеріали для ракето-, автомобіле- і суднобудування, будівництва, медицини, сільського господарства і інших галузей одержують просочуванням рулонних (орієнтованих) ВН.

Тому дослідження й моделювання параметрів процесу просочування набуває особливої актуальності. Адже це дозволяє намітити шляхи інтенсифікації процесів одержання високоміцних епоксидних полімерів.

2. Постановка задачі

Метою досліджень є аналіз отриманих уточнених кінетичних рівнянь процесу просочування безперервного волокнистого наповнювача (ВН) як капілярно-пористого тіла в'язкими епоксидними зв'язуючими з урахуванням структурно-геометричних параметрів ВН і параметрів процесу просочування.

3. Аналіз типових схем процесу «вільного» просочування

Процес просочування орієнтованих ВН розчинами ЕЗ, як правило, проводять по наступній схемі (рис. 1). ВН (стрічка або джгут) 1 змотується з бобіни, і проходить через систему роликів 2 у просочувальній ванні 3 з рідинним ЕЗ, просочується ним.

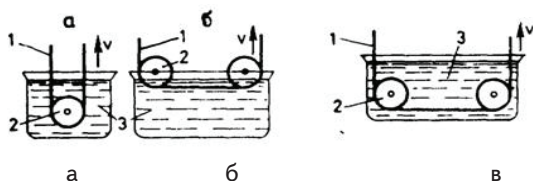


Рис. 1. Схеми просочування орієнтованих волокнистих наповнювачів: а – поздовжнє просочування; б – поперечне просочування; в – загальний випадок просочування; 1 – просочуваний волокнистий матеріал; 2 – ролик; 3 – просочувальна ванна з рідинним зв'язуючим

Час просочування t при вертикальному введенні наповнювача, що просочується у ванні (рис. 1, а), дорівнює $t = t_1$, де t_1 – час поздовжнього просочування. При поперечному (радіальному) просочуванні (див. рис. 1, б) $t = t_2$, де t_2 – час радіального просочування.

У загальному випадку (рис. 1, в) $t = t_1 + t_2$, тому уявляється доцільним розглянути загальний варіант «вільного» просочування (у стаціонарній постановці), тобто за припущення, що швидкість руху наповнювача скрізь про-

сочувальну ванну визначається швидкістю (кінетикою) просочування волокнистого наповнювача [1, 2].

Тривалість перебування ВН в просочувальній розчині визначається швидкістю руху полотна й розмірами просочувальної ванни. Однак відсутність експериментальних даних не дає можливості встановити пряму залежність між якістю просочування і тривалістю перебування наповнювача в розчині епоксидного зв'язуючого [3-10].

4. Уточнене прогностичне кінетичне рівняння процесу просочування

Уточнені кінетичні рівняння поздовжнього або поперечного просочування безперервного волокнистого наповнювача як капілярно-пористого тіла ЕЗ отримані для найбільш раціональної з технологічної точки зору форми поперечного перетину ВН (стрічкові матеріали: склотканини, скломати, джгути прямокутного поперечного перетину) з урахуванням його структурно-геометричних параметрів і параметрів процесу просочування, а саме: зусилля натягнення ВН, реологічних властивостей рідкого ЕЗ і тиску при просочуванні.

Отримання кінетичних рівнянь, що описують у загальному випадку рух ЕЗ в системі випадкових пор пористого середовища, здійснено з використанням класичної теорії фільтрації для ламінарної (внаслідок високої в'язкості) течії в'язкої рідини, що не стискується. У результаті усереднення таких рівнянь по елементарному фізичному об'єму середовища будемо мати відомий закон Дарсі [1], з якого випливає, що швидкість процесу просочування є постійною вздовж нормалі до границі поверхні пористого тіла, що просочується.

Розглянемо процес просочування на прикладі скловолокнистих наповнювачів тканого типу на базі відповідної фізичної моделі структури ВН. 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 однонаправленої волокнистої арматури має місце виражена анізотропія швидкості капілярної проникності розчину: максимальна швидкість спостерігається вздовж капілярних каналів волокнистої структури, а мінімальна – в радіальному напрямі [1].

Виберемо як характеристику поперечного просочування для тканого наповнювача (або поздовжнього просочування для джгута) загальну висоту рівня просочувальної рідини. Швидкість penetрації (або поздовжнього просочування у випадку джгута) може бути знайдена з рівняння (1) рівноваги сил, що діють у капілярі:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{зовн}} + P_{\text{гідр}} + \Delta P_{\text{в'язк}} = 0, \tag{1}$$

де $\Delta P_{\text{зовн}}$ – зовнішні сили, що віднесені до одиниці площі поперечного перетину; $P_{\text{гідр}}$ – гідростатичний тиск; $\Delta P_{\text{в'язк}}$ – 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:

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

де $S_{\text{ж}}$ – поверхня одиниці об'єму капілярно-пористого тіла; $\sigma_{\text{тр}}, \sigma_{\text{тж}}, \sigma_{\text{жг}}$ – поверхневий натяг на кордоні розділу «тверде тіло – газ», «тверде тіло – рідина», «рідина – газ» відповідно; Θ – крайовий кут змочування.

Тоді:

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

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

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

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:

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

Позначимо

$$a_0 = \frac{\rho g \varepsilon \Gamma_{\text{еф}}}{\eta S_{\text{тр}}}; \varphi_s = S_{\text{тр}} / S_{\text{уд}},$$

де φ_s – безрозмірний коефіцієнт.

Тоді формула (3) прийме вигляд

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

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

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

Формула (5) при $\varphi_s = 1$ ($S_{\text{тр}} \approx S_{\text{уд}}$) співпадає з кінетичним рівнянням М.А.Альтшулера [2]. Крім того, на відміну від відповідних формул у роботах [2], формула (5) містить ефективний радіус пор $r_{\text{еф}}$ та безрозмірний коефіцієнт $\varphi_s = S_{\text{тр}} / S_{\text{уд}}$, що відповідає рівнянню:

$$K_{\text{прон}} = \frac{r_{\text{еф}} \varepsilon^2}{\varphi_s S_{\text{тр}}}. \quad (6)$$

З рівняння (5) випливає, що час, необхідний для просочування волокнистого наповнювача ЕЗ 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).

Напрями інтенсифікації процесу просочування, відповідно до (5), такі:

$$S_{\text{уд}} \uparrow; \sigma_{\text{жг}} \cos \Theta \uparrow; \Theta \downarrow; \eta \downarrow; \varepsilon \downarrow,$$

тобто підвищення питомої внутрішньої поверхні, змочувальної здатності чи зниження крайового кута змочування, в'язкості або пористості.

5. Висновки

Проаналізовано отримане уточнене кінетичне рівняння процесу просочування безперервного волокнистого наповнювача як капілярно-пористого тіла, розчинами ЕЗ, що отримано для найбільш раціональної з технологічної точки зору форми поперечного перетину ВН (стрічкові матеріали: склотканини, скломати, джгути прямокутного поперечного перетину).

Рівняння отримане з урахуванням його структурно-геометричних параметрів і параметрів процесу просочування, а саме: зусилля натягнення ВН, реологічних властивостей рідкого ЕЗ і тиску при просочуванні. Вказані напрями інтенсифікації процесу просочування.

Література

1. Цыплаков, О.Г. Научные основы технологии композиционно-волоконистых материалов. Ч.1 / Цыплаков О.Г. — Пермь, 1974. — 317с.
2. Колосов, О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації/ Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М., Мікульонюк І.О. та ін. - К.: ВД «Едельвейс», 2012. - 268 с.
3. Плоткин Л. Г. Технология и оборудование пропитки бумаги полимерами / Л. Г. Плоткин, Г. В. Шалун — М.: Лесная промышленность, 1985. — 119 с.
4. Коновалов В. И. Пропиточно-сушильное и клеепромазочное оборудование / Коновалов В. И. — М.: Химия, 1989. — 224 с.
5. L. Ye. Composite technologies for 2020/ L. Ye, Y-W. Mai , Z. Su // Proceedings of the fourth Asian-Australasian conference on composite materials ACCM 4. - June, 2004. - University of Sydney, Australia. — 1120 p.
6. Jana, D. Sample Preparation Techniques in Petrographic Examinations of Construction Materials / D. Jana // A State-of-the-art Review: Proceedings of the 28th Conference on Cement microscopy, Courtesy of the International Cement Microscopy Association (ICMA). — Denver, Colorado, 2006. — P.P. 23—70.
7. Pat. # 7235149 US, IPC B32B5/12; D04H/00. Process and equipment for manufacture of advanced composite structures / Taggart David (US). — № US2005236093; fill. 26.04.2005; publ. 27.10.2005.
8. Pat. # 2008001705 WO, IPC C08J5/24; C08L53/02; C08L63/02; C08J5/24; C08L53/00; C08L63/00. Epoxy resin composition, prepreg, and fiber-reinforced composite material / Sakata Hiroaki [JP]; Tomioka Nobuyuki [JP]; Honda Shiro [JP]. — №PCT/JP2007/062665; fill. 25.06.2007; publ. 03.01.2008.
9. Pat. # 2008090614 WO, IPC H05K1/03; B32B15/08; C08J5/24. Prepreg, printed wiring board, multilayer circuit board and process for manufacturing printed wiring board / Fukuhara Yasuo [JP]; Watanabe Tomoaki [JP]. — №WO2007JP51166 20070125; fill.25.01.2007; publ. — 31.07.2008.
10. Pat. # 2008087890, IPC C08G59/62; B32B15/08; B32B15/092; H05K3/46; C08G59/00; B32B15/08; H05K3/46. Thermosetting resin composition / Taiyo Ink Mfg Co Ltd [JP]; Murata Katsuto, Nakai Koshin, Hayashi Makoto [JP]. — № WO2008JP50218 20080110; fill. 15.01.2007; publ. 24.07.2008.

Одержання високощільних вуглець-вуглецевих композитів передбачає заповнення пористої структури карбонізованих матеріалів піровуглецем, що осаджують із газової фази під час піролізу вуглеводнів. Практична реалізація процесів ущільнення зазначених композитів можлива як ізотермічним, так і неізотермічним методами, за умов статичного та пульсуючого тиску, а також як з вимушеною конвекцією, так і за її відсутності

Ключові слова: вуглець-вуглецевий композит, термохімічний реактор, газозфазове ущільнення, піровуглець, процеси ущільнення

Получение высокоплотных углерод-углеродных композитов предусматривает заполнение пористой структуры карбонизованных материалов пироуглеродом, осаждаемым из газовой фазы при пиролизе углеводородов. Практическая реализация процессов уплотнения указанных композитов возможна как изотермическим, так и неизотермическим методами, в условиях статического и пульсирующего давления, а также как с вынужденной конвекцией, так и при ее отсутствии

Ключевые слова: углерод-углеродный композит, термохимический реактор, газозфазное уплотнение, пироуглерод, процессы уплотнения

УДК 621.365.22:536.24

ПРО МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОФАЗОВОГО УЩІЛЬНЕННЯ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТИВ

В. О. Скачков

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

В. І. Іванов

Старший науковий співробітник**

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

С. А. Воденніков

Доктор технічних наук, професор,

завідувач кафедри**

E-mail: mf@zgia.zp.ua

Ю. В. Мосейко

Кандидат педагогічних наук, доцент**

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

*Кафедра металургії кольорових металів

**Кафедра металургії чорних металів

Запорізька державна інженерна академія
пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006