УДК 678.7

ДИНАМИКА СЛИЯНИЯ РАСТЕКАНИЯ ЖИДКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ

В.Л. Федяев1,2, Э.Р. Галимов2, И.Р. Гимранов3, А.Р. Сираев1

ИММ КазНЦ РАН1

КНИТУ им. А.Н. Туполева2

ООО «Газпром Трансгаз Казань»3

[morenko@imm.knc.ru](mailto:morenko@imm.knc.ru)

Ключевые слова: напыление полимерных порошков, формирование покрытий, слипание, слияние, растекание материала частиц

Аннотация. Рассматриваются с использованием методов математического моделирования процессы слипания, слияния и растекания полимерного материала частиц напыленного порошка. Приводятся соотношения для оценки времени слипания частиц, скорости слипания обрабатываемого тела. Представляются рекомендации по интенсификации данных технологических стадий.

В процессе осаждения частиц полимерного порошка на обрабатываемую поверхность, а также по окончании этой стадии происходит слипание частиц, в последующем – слияние, растекание и, наконец, формирование покрытия [1,2]. Особенность стадии слипания состоит в том, что по ходу реализации ее между приведенными в контакт частицами из одинаковых материалов устанавливаются определенные связи. В теории адгезии этот случай называется аутогезией (автогезией) [3]. Предполагается, что материал частиц в области контакта не перемешивается, граница раздела частиц сохраняется.

На следующей стадии – стадии слияния части порошка при условии, что материал их находится в текучем (жидком) состоянии, граница раздела частиц не выделяется. Со временем, в отсутствие внешних факторов, две сливающиеся частицы под действием капиллярных сил образуют одну, близкую по форме к сфере.

Следует заметить, что данные два процесса могут протекать, в первую очередь, между размягченными частицами термореактивных материалов, а также между оплавленными или расплавленными частицами термопластов.

**1. Слипание частиц полимерного порошка**

Для того, чтобы описать математически процесс слипания частиц порошка в насыпном слое, перейдем от реальной пористой среды этого слоя к фиктивной [4], причем такой, пустоты которой представляют собой равномерно распределенные по объему одинаковые газовые полости сферической формы. Нетрудно убедиться, что в случае ромбоэдрической укладки сферических частиц диаметр этих пор

,

где  - диаметр частиц,  - угол, характеризующий особенность укладки частиц (шаров) (). Приближенно

.

Соответственно, начальная пористость среды

.

Подчеркнем, что данные сферические поры лишь эквивалентны реальным полостям сложной формы. Следуя Френкель Я.И. [1], для описания динамики изменения эквивалентного радиуса сферической поры (пузырька)  воспользуемся уравнением:

 .

Здесь  - поправочный коэффициент,  - коэффициент поверхностного натяжения (поверхностное натяжение) на границе контакта газовой среды пузырька и полимерного материала, *Н/м*;  - вязкость этого материала, *кг/(м с)*;  - время, *с*.

Интегрируя при условии, что в течение времени  параметры  близки к их средним значениям , найдем:

,

где  - начальный эквивалентный радиус сферических пор, *м*; .

Отсюда время полного слипания частиц полимерного порошка (схлопывания пор) будет:

.

Если в начальный момент времени  укладка сферических частиц насыпного слоя порошка с радиусом  ромбоэдрическая, то  (см. ),

.

Несколько другую оценку динамики слипания частиц полимерного порошка можно получить, рассматривая вместо названной выше фиктивной модели слоя идеальную (трубчатую) модель [4]. В начальный момент времени радиус каналов идеальной пористой среды, воспользовавшись формулой Козени, определим по формуле:

,

либо с помощью соотношения:

,

где  - коэффициент проницаемости среды насыпного слоя [4,5].

Далее, предполагая, что в круговом поперечном сечении порового канала действует зависимость , где радиус пузырька  заменяется на радиус сечения канала , найдем:

.

Согласно , время полного слипания частиц полимерного порошка

.

Подставляя в соотношение зависимость , приближенно получим:

.

При среднем значении  согласно формулы время , а из следует . Видно, что использование модели идеальной пористой среды приводит к меньшему времени полного слипания частиц, чем фиктивной. Возможно потому, что структура ее более благоприятна для слипания материала. В целом, время полного слипания частиц порошка можно уменьшить за счет уменьшения размеров частиц, изменении их укладки (уменьшение угла ), уменьшения вязкости полимерного материала, увеличения коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела полимер-газ.

**2. Слияние и растекание материала полимерных частиц**

Процесс слипания частиц полимерного порошка характерен, по нашему мнению, для частиц, материал которых находится в малотекучем либо близком к нему, например, пластическом, состоянии. В таком случае, применительно к процессам, протекающим в нанесенных слоях порошка, будем считать, что слияние частиц является стадией, следующей за слипанием, когда вследствие нагрева материала до определенной температуры  ( -предельеная температура, возможно, деструкции полимерного материала) поверхностное натяжение, вязкость уменьшаются, текучесть его увеличивается.

Рассматривая слой жидких полимерных частиц на поверхности тела, можно выделить, во-первых, частиц, соприкасающиеся с телом; во-вторых частиц, контактирующие с окружающей газовой средой, и, наконец, совокупность частиц, находящуюся во внутренней области слоя. Для последних характерно то, что каждая из них окружена другими частицами.

Следует ожидать, что процессы слияния жидких частиц в выделенных областях нанесенного слоя будет несколько отличаться друг от друга. Определенное влияние на приграничные частиц, их слияние окажут, безусловно, и твердое тело, и окружающая газовая среда (воздух).

Рассмотрим далее, как наиболее интересное с практической точки зрения, слияние частиц полимерного порошка, находящихся на поверхности обрабатываемого тела. Учитывая закономерности растекания жидкости по твердой поверхности [6-8], в качестве исходных примем следующие допущения. Предположим, что жидкая, газовая среды несжимаемы; процесс деформирования, формоизменения частиц, пор медленный (квазистационарный), изотермический; давление в материале частиц  c течением времени не меняется (), однако как в открытых, так и закрытых порах изменение давления , возможно. Нагрузки со стороны выше лежащих слоев частиц, массовые силы не учитываются, перемещение сред плоскопараллельное (двумерное) в вертикальном к поверхности тела сечении, проходящем через центры масс выделенных соседних полимерных частиц.

Возможное изменение с течением времени ячейки периодичности, представляющей собой первоначально половину круга (сечения сферической частиц) радиуса  в случае смачиваемой поверхности твердого тела показывается на рис. 1. Здесь  - верхняя граница ячейки,  - ее среднее положение,  - высота ячейки,  - граница раздела полимерного материала и газовой среды полости () - условная граница между рассматриваемой ячейкой и симметричной ей ячейкой соседней частицы,  - краевой угол смачивания. Подчеркнем, что предполагается эквивалентной реальной границе, имеющей более сложную форму (рис. 2).

Таким образом, задача заключается в том, чтобы определить меняющиеся с течением времени радиус кривизны границы , высоту , ординату точки  , удаленность точки  от начала координат . Для решения ее воспользуемся следующими зависимостями. В соответствии с формулой Лапласа на межфазной границе 

,

где  - капиллярное давление.

В точке  на поверхности твердого тела условие равновесия границы раздела жидкой и газообразной фазы (уравнение Юнга) имеет вид:

.

Здесь  - скачок поверхностных натяжений на твердом теле; ,  - соответственно, поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – жидкость, твердое тело – газ.

В силу того, что при слиянии соседних частиц касательная  (рис. 3) должна быть параллельной оси , центр окружности  находится на линии , получим



где угол .

Условие сохранения жидкости в сечении  в процессе слияния частиц представляет собой зависимость:

площадь .

Наконец, из треугольника  (рис. 3) следует, что

.

Поскольку предполагается, что при слиянии, смещении точки  и  линия  остается другой окружности, краевой угол смачивания  с течением времени должен меняться, , соответственно, . Действительно [8], так как краевой угол смачивания зависит от свойств жидкости, твердой среды, структуры поверхности тела, наличия на ней адсорбированных паров, поверхностноактивных веществ, а также от температуры, массовых сил, скорости перемещения границы раздела жидкой и газообразной сред вдоль тела, то вполне возможно, что при смещении точки  величина угла  будет изменяться. Учитывая данные обстоятельство, запишем:

,

где , . Принимая далее во внимание , найдем:

,

где .

В соответствии с безразмерный радиус кривизны

.

Здесь  - Отношение давлений  и  (); ,  - безразмерное давление в материале частиц, газовой полости соответственно.

С учетом безразмерная координата точки  (см. ) определяется формулой:

.

Приближенно, если величина  мала,

.

Переходя в к безразмерным переменным, получим оценку высоты ячейки периодичности:



При этом, простоты ради, угол  заменяется на его среднее значение 2.355.

В пределе, когда , соответственно,  (см. ), , высота , а площадь прямоугольника  равняется .

Необходимо отметить, что предложенной модели слияния части порошка, растекания полимерного материала по поверхности тела основной причиной трансформирования частиц является изменение с течением времени давления газа в порах . В свою очередь, изменение давления  возможно в следующих случаях. Если поры открытые, связаны с внешней средой, то давление  меняется в соответствии с изменением внешнего давления . В случае закрытых (тупиковых) пор давление  будет меняться при действии на частицы внешних нагрузок, стремящихся изменить размеры пор, при нагреве или охлаждении частиц порошка. Несмотря на то, что непосредственно воздействие внешних факторов на рассматриваемые частицы нами не учитываются, будем считать, что их влияние сказывается опосредованно, через изменение давление .

Для последующего анализа полученных решений предположим, что безразмерное давление газа в порах зависит от времени линейно:

.

Если  с течением времени меняется сравнительно мало, то радиус кривизны

,

уменьшается со временем по закону, близкому к линейному.

Учитывая далее, что при изменении угла  от  до 0 параметр  уменьшается от 1 до 0, запишем:

,

где  - характерное время растекания полимерного материала по поверхности тела.

Принимая во внимание зависимости , , определим скорость растекания материала частиц (скорость движения точки ):

.

Здесь , , .

Из формулы следует, что в начале растекания () скорость точки 

.

Поскольку  (с течением времени давление газа возрастает), . К концу смещения точки , достижения ею положения , когда время , скорость

.

Для того, чтобы в момент времени  точка  действительно достигла , полимерный материал полностью смочил бы поверхность тела, необходимо выполнение условия . Отсюда следует, что

 .

При фиксированных времени , начальном безразмерном давлении газа  из соотношения получим, что параметр , характеризующий интенсивность повышения давления газа в полости, должен удовлетворять условию:

,

где  - давление газа при . Если это условие не выполняется, давление в полости повышается более высокими темпами, то к моменту времени  полость не замкнется, на поверхности обрабатываемого тела образуются газовые пузыри. С другой стороны, при заданных параметрах  время  определяется из уравнения :

.

Следовательно, время растекания полимерного материала, а значит и стадии слияния частиц можно уменьшить, снижая начальное давление газа , повышая интенсивность увеличения . Необходимо также иметь в виду, что в соответствии с с течением времени  скорость растекания  уменьшается. Замедление движения точки  по поверхности твердого тела вызвано, видимо, противодействием газовой среды, давление которой в полости пор с течение времени увеличивается.

В заключение отметим, что для интенсификации пропитки капиллярно-пористых тел жидкостью, при которой процессы перемещения жидких сред в порах во многом схожи с рассматриваемыми в настоящей работе, используются следующие приемы [9]: вакуумирование тел перед погружением в жидкость, повышение давления после загрузки, замену воздуха, заполняющего поры, на легко растворимы в жидкости газы.

Литература

1. Яковлев А.Д. Порошковые краски/ Яковлев А.Д. – Л.: Химия, 1987 – 216с.
2. Галимов Э.Р. Полимерные порошковые покрытия специального назначения/ Галимов Э.Р., Зверев Э.В., Тукбаев Э.Е., Галимова Н.Я., Курынцев С.В., Мухин А.М. – Казань: Изд-во «Офсет Сервис», 2012. – 164с.
3. Энциклопедия полимеров/ Ред. коллегия: Гл. ред. В.А. Каргин. Т.1 – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 1224с.
4. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод/ Полубаринова-Кочина П.Я. – М.: Наука, 1977. – 664с.
5. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении/ Белов С.В. – М.: Машиностроение, 1981. – 247с.
6. Бертенев Г.М. Курс физики полимеров/ Бертенев Г.М., Зеленов Ю.В. Под ред. проф. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1976. – 288с.
7. Стромберг А.Г. Физическая химия/ Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Под ред. А.Г. Стромберга. М.: Высш. шк., 1973. – 480с.
8. Адамсон А. Физическая Химия поверхностей/ Адамсон А. – М.: Мир, 1979. – 568с.
9. Коган В.Б. Теоретические основы тепловых процессов химической технологии/ Коган В.Б. – Л.: Химия, 1977. – 592с.