

Г.О. Малигін, ст. викл.

В.Д. Акіньшин, д.ф.-м.н., проф.

Черкаський інститут пожежної безпеки МНС України

### МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ РЕЛАКСАЦІЇ НА ЗМІНУ РОЗМІРІВ ПОР ЯДЕРНОЇ МЕМБРАНИ

*Стаття присвячена газопроникності ядерних мембран та можливих змінах потоків газу через їхні пори. Визначені причини, що призводять до змін розмірів каналів у ядерних мембранах під час їхнього навантаження. Описаний вплив механічних напружень на швидкість зростання радіусів каналів. Визначений вплив часів релаксації на розміри радіусів каналів. Обговорюється ефект збільшення початкових радіусів мікропор від навантаження мембрани різницею тисків, який фіксується завдяки вимірюванню витрат газу, що проходить через мембрану.*

**Вступ. Постановка задачі.** Полімерні мембрани здобули широкого поширення завдяки відносній дешевизні та високим селективним властивостям. Причому, пористі мембрани, які використовуює промисловість, мають більшу проникність, а монолітні – більшу селективність. Поєднати обидві ці якості дозволяє ядерна мембрана, яка має дуже малий розмір пор. Найбільш зручними для розрахунків та спостережень є мембрани, що розроблені в ЛЯР ОІЯД м. Дубна (Росія) [1]. До основних переваг цих мембран відносяться: регулярність форми каналів; те, що вони не перетинаються одна з одною; порівняно рівномірний розподіл каналів по площині півки; незначна дисперсія за розмірами каналів. Таким чином, ядерна мембрана є найбільш зручним об'єктом для дослідження механізму деформації пористих плівок та його впливу на характеристики потоку газу через ці канали.

Особливістю деформування полімерних матеріалів є те, що їхня реакція на зовнішній вплив відбувається не миттєво, як у кристалічного тіла, а потребує значних проміжків часу, іноді кілька діб і навіть місяців. Такий механізм деформування називають релаксаційним [2]–[3].

Будова полімерів має певну специфіку внаслідок наявності двох видів зв'язку, які розрізняються своєю енергією та довжиною. Це міцні хімічні зв'язки між атомами в ланцюгу і значно слабкіші зв'язки між ланцюгами молекул [2]. Така структура полімеру обумовлює їхні цінні механічні властивості: велику міцність в поєднанні із здатністю до великих оборотних деформацій. Висока гнучкість молекул полімеру надто ускладнює релаксаційний процес. Адже окремі частини полімерної молекули можуть переміщуватися неодноразово, що призводить до того, що в зразку буде спостерігатися складний релаксаційний процес, який складається з багатьох окремих релаксаційних процесів.

Деформування полімерів залежить також від того, в якому фізичному стані знаходиться полімер: кристалічному, склоподібному, високоеластичному або в'язкотекучому. При цьому слід мати на увазі, що жоден реальний полімер не є повністю кристалічним. Степінь кристалічності найчастіше досягає лише 50 %.

Деформація в склоподібному стані, тобто при температурі нижче за температуру склування полімеру, пов'язана із зміною середніх міжатомних та міжмолекулярних відстаней в полімері, а також з деформацією валентних кутів макромолекул. Вище температури склування в полімері, внаслідок великої теплової рухливості макромолекул, будуть спостерігатися релаксаційні процеси більш високого порядку – розгортання макромолекулярних ланцюгів, зміщення окремих сегментів макромолекул, тобто так звана високоеластична деформація. Вище температури текучості в полімері будуть спостерігатися зміщення окремих макромолекул одна відносно іншої – в'язкотекучий стан. Деформація полімеру у в'язкотекучому стані призводить до поступового накопичення залишкової деформації. Тобто спостерігається зміна розмірів пор в період експлуатації мембрани, а значить може змінюватися природа потоку газу через мембрану.

Таким чином, виникає необхідність провести дослідження, які допоможуть з'ясувати вплив деформації на структурні зміни мембранної матриці (перш за все на геометрію пор). Щоб уникнути впливу фізико-хімічної взаємодії середовища з матеріалом мембрани, для досліджень необхідно вибрати інертне середовище (інертний газ). Дослідження виконувати на ядерних мембранах, оскільки вони найбільш підходять для дослідження геометричних розмірів каналів в умовах навантаження.

#### **В'язка течія деформованого полімеру.**

Реальні фізичні об'єкти мають кінцеву в'язкість. Тому під дією сталих напружень в них буде відбуватися в'язка течія. При розгляді цього процесу доцільно оперувати не тензорами напружень і деформацій, а їхніми девіаторами [4].

Компоненти девіатора напружень виражаються через компоненти повного тензора напружень співвідношенням:

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma_{\text{II}} \quad (1)$$

Для випадку пружного розтягу пористої пластини в циліндричних координатах компоненти дивергента напружень запишуться так:

$$\sigma'_{rr} = \frac{1}{3} \cdot \frac{P_p R_2^2 - P_n R_1^2}{R_1^2 - R_2^2} - \frac{(P_p - P_n) R_1^2 R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \cdot \frac{1}{r^2}, \quad (2)$$

$$\sigma'_{\varphi\varphi} = \frac{1}{3} \cdot \frac{P_p R_2^2 - P_n R_1^2}{R_1^2 - R_2^2} + \frac{(P_p - P_n) R_1^2 R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \cdot \frac{1}{r^2}, \quad (3)$$

$$\sigma'_{zz} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{P_p R_2^2 - P_n R_1^2}{R_1^2 - R_2^2}, \quad (4)$$

де  $P_p$  – рівномірно розподілені сили тиску на боковій поверхні пори;  $P_n$  – сили тиску Лапласа на поверхні внутрішнього радіуса;  $r, \varphi, z$  – змінні в циліндричних координатах;  $R_1$  – внутрішній радіус каналу;  $2R_2$  – відстань між центрами двох сусідніх каналів.

Якщо не враховувати об'ємну в'язкість, то згідно з [5] зв'язок дивергента напружень і дивергента швидкостей деформацій  $\dot{U}_{ij}$  запишеться у вигляді:

$$\sigma'_{ij} = 2\eta \left( \dot{U}_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \dot{U}_{ll} \right), \quad (5)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт динамічної в'язкості.

Згідно з означенням з (1) слід дивергента напружень  $\sigma'_{ll} = 0$ . Якщо середовище нестисливе, то слід тензора швидкостей також буде рівний нулю ( $\dot{U}_{ll} = 0$ ).

Тоді для компонентів  $\sigma'_{rr}, \sigma'_{\varphi\varphi}, \sigma'_{zz}$  отримаємо прості вирази:

$$\sigma'_{rr} = 2\eta \dot{U}_{rr}, \quad (6)$$

$$\sigma'_{\varphi\varphi} = 2\eta \dot{U}_{\varphi\varphi}, \quad (7)$$

$$\sigma'_{zz} = 2\eta \dot{U}_{zz}. \quad (8)$$

З точки зору впливу деформації на селективність і проникність мембран особливого значення має швидкість зміни радіусів каналів, тобто швидкість деформації  $\dot{U}(r = R_1) = \dot{R}_1$ .

Відповідно будемо мати:

$$U_{\varphi\varphi} \Big|_{r=R_1} = \frac{U}{r} \Big|_{r=R_1} = \frac{\dot{R}_1}{R_1}. \quad (9)$$

Користуючись виразами (3), (7) та (9), легко отримати рівняння для функції  $R_1(t)$ :

$$\frac{\dot{R}_1}{R_1} = \frac{1}{6\eta} \left[ \frac{P_p R_2^2 - P_n R_1^2}{R_1^2 - R_2^2} + \frac{3(P_p - P_n) R_1^2 R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \cdot \frac{1}{R_1^2} \right]. \quad (10)$$

Або для випадку  $R_1 \ll R_2$  маємо:

$$\frac{\dot{R}_1}{R_1} = -\frac{2}{3\eta} \cdot P_p + \frac{1}{2\eta} P_n. \quad (11)$$

Оскільки  $P_p = -\sigma_0$ , а  $P_n = \alpha/R_1$ , то вираз (11) можна записати:

$$\frac{\dot{R}_1}{R_1} = -\frac{2}{3\eta} \cdot \sigma_0 + \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{\alpha}{R_1}, \quad (12)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поверхневого натягу.

Після інтегрування за початкових умов  $R_1(t = 0) = R_{10}$  отримаємо:

$$R_1(t) = \left( R_{10} - \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha}{\sigma_0} \right) e^{\frac{2}{3} \frac{\sigma_0}{\eta} t} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha}{\sigma_0}. \quad (13)$$

Вираз (13), зокрема, вказує напрям зміни радіусів пор у плівці протягом часу при її двовісному розтягу. Характер зміни радіусів  $R_1$  буде визначатися співвідношенням між напруженнями  $\sigma_0$ , що діють у плівці далеко від пор, і лапласівськими напруженнями  $\sigma_r = \alpha/R_1$ . При напруженнях  $\sigma_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha}{R_1}$  радіуси

пор будуть залишатися сталими. Якщо  $\sigma_0 > \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha}{R_1}$ , то буде спостерігатися збільшення  $R_1$ , а при  $\sigma_0 < \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha}{R_1}$  – зменшення  $R_1$ .

Для граничного випадку  $\sigma_0 = 0$ , зміна  $R_1$  буде відбуватися лише за рахунок лапласівських напружень. Це слідує з рівняння, яке можна отримати з (12) за умови  $\sigma_0 = 0$ :

$$R_1(t) = R_{10} - \frac{\alpha}{2\eta} \cdot t. \quad (14)$$

Наявність тільки лапласівських сил призводить до лінійного зменшення  $R_1$  в часі.

Вираз, аналогічний (14), отримано Гегузінім при розгляді “заліковування” одиночної сферичної пори в суцільному середовищі [4]:

$$R_1(t) = R_{10} - \frac{\alpha}{\eta} \cdot t. \quad (15)$$

Рівняння (14) відрізняється від рівняння (15) коефіцієнтом при другому доданку правої частини. Це є природним, оскільки геометрія задач різна.

#### Вплив стиснення середовища та спектра часів релаксації.

Якщо рідина стислива, то пружні напруження будуть утворювати зсувну швидкість течії, а всебічне стиснення – швидкість зміни об'єму.

Тоді слід тензора швидкостей деформації не буде дорівнювати нулю:

$$\dot{U}_{||} = \frac{1}{3\zeta} \cdot \sigma_{||}, \quad (16)$$

де  $\zeta$  – об'ємна в'язкість середовища.

Користуючись (16) та виразами (1–5), можна отримати рівняння, яке задає напрям зміни  $R_1$  з урахуванням об'ємної в'язкості. Для випадку  $R_2 \gg R_1$  воно записується у вигляді:

$$\dot{R}_1 = R_1 \sigma_0 \left( \frac{2}{3\eta} + \frac{2}{9\zeta} \right) - \frac{\alpha}{2\eta}. \quad (17)$$

Доданок  $\frac{2}{9\zeta}$  враховує стисливість середовища.

Як зазначалося вище, реальні полімерні тіла мають спектр часів релаксації. В рівнянні (13) цього не враховано. Щоб виправити цей недолік, скористаємося моделлю Алфрея [3].

“Зворотну” в'язкість у відповідності до цієї моделі можна записати:

$$\frac{1}{\eta(t)} = \frac{1}{\eta_0} + \sum_i \frac{1}{\eta_i} e^{-\frac{E_i \cdot t}{\eta_i}}. \quad (18)$$

Підставляючи цей вираз у (12) і розв'язуючи отримане рівняння за допомогою заміни змінних, матимемо:

$$R_1(t) = \left( R_{10} - \frac{3\alpha}{4\sigma_0} \right) \exp \left[ \frac{2\sigma_0}{3\eta_0} \cdot t + \frac{2}{3} \cdot \sigma_0 \sum_i \frac{1}{E_i} \left( 1 - e^{-\frac{E_i \cdot t}{\eta_i}} \right) \right]. \quad (19)$$

Для зручності введемо характерні часи:

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}, \quad T_p = \frac{\eta_0}{\sigma_0}. \quad (20)$$

Тоді (19) можна переписати:

$$R_1(t) = \left( R_{10} - \frac{3\alpha}{4\sigma_0} \right) \exp \left[ \frac{2}{3T} \cdot t + \frac{2}{3} \cdot \sigma_0 \sum_i \frac{1}{E_i} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \right], \quad (21)$$

де  $\tau_i$  – спектр часів релаксації, який властивий заданому полімерному об'єкту.

#### Результати експерименту.

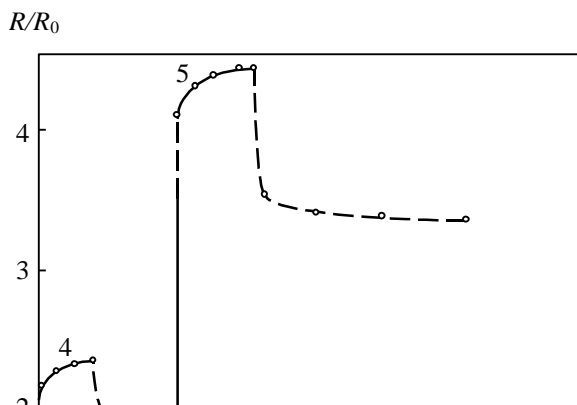
При проведенні досліджень ядерних мембран, що зазнавали навантаження, релаксаційний характер деформування повинен проявлятися в залежності витрати газу через мембрану від часу її витримки під постійним перепадом тиску та в зміні проникності зразка протягом деякого часу після припинення навантаження (методика експерименту описана в роботі [6]). Така картина в експериментах дійсно спостерігалася. Це видно з таблиці, в якій наведено результати дослідження циклів навантаження–розвантаження зразка 17.

Таблиця

Експериментальні залежності  $Q^* = f(t)$ , які отримані при навантаженні та розвантаженні зразка 17

Під час навантаження				Після навантаження		
$P_n$ , МПа	$t$ , хв	$Q^* \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /с	$R/R_0$	$t$ , хв	$Q^* \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /с	$R/R_0$
0,04	1,5	1,22		3	1,2	
	9,5	1,30				
	20	1,31				
0,08	1,5	1,48		3	1,24	
	11	1,57				
	20	1,61		15	1,21	
0,1	2	1,7	1,12	2	1,41	
	12	1,8	1,165	13	1,35	
	20	1,94	1,175	47	1,33	
0,2	1	14	2,27	7	7,36	1,83
	5,5	15,8	2,37	17	6,48	1,75
	12	16,5	2,4	40	5,81	1,69
	19	16,9	2,41	56	5,65	1,67
0,35	1	93,7	4,14	5	52,5	3,52
	5	103	4,28	17	50,6	
	10	108	4,34	38	48,6	3,43
	19	112	4,39	62	47,6	
	18,5	114	4,42	102	46,9	3,39

У першому стовпчику цієї таблиці дані тиски  $P_n$ , за яких послідовно навантажувалися мембрани. У другому і третьому стовпчиках наведений відповідний час, який вимірювався від початку прикладання навантаження, і витрати газу через мембрану. Навантаження мембрани виконувалося методом “удару”. За робочий газ брався аргон. Час витримки зразка під дією сталого навантаження складав 20 хвилин. Вимірювання залежності  $Q^* = f(t)$  проводилося також і після розвантаження мембрани. Оскільки



Залежність  $R/R_0 = f(t)$ , які побудовані для 4-го та 5-го циклів навантаження-розвантаження зразка 17

кубічний корінь з відношення  $Q^*/Q^*_0$  ( $Q^*_0$  – витрата газу через ненавантажений зразок) несе інформацію про відношення радіусів каналів, то за дослідними кривими  $Q^* = f(t)$ , які отримані під час циклу навантаження-розвантаження, можна побудувати графіки залежностей  $R/R_0 = f(t)$ . Зокрема на рис. 1 зображено залежності  $R/R_0 = f(t)$ , які характеризують 4-й та 5-й цикли навантаження-розвантаження.

В момент прикладання навантаження в ядерній мембрані виникає процес деформування пор. Цей процес не припиняється, якщо перепад тисків  $\Delta P_n$  підтримується сталим протягом деякого часу. В кожний момент часу  $t$  деформація пор мембрани складається з миттєвої пружної, запізнілої пружної та незворотної деформацій, яка обумовлена пластичною течією матеріалу мембрани в областях навколо пор. Закінчення розвитку запізнілої пружної реакції можна

пов’язати на рис. 1 з перегином кривих  $R/R_0 = f(t)$  та умовним виходом на плато. Час виходу на плато для ядерних мембран складає  $\sim 0,5 \div 1,5$  години і визначається індивідуальними геометричними та міцнісними характеристиками зразків. Взагалі зміна відношень  $R/R_0$  повинна спостерігатися протягом усього часу дії сталого навантаження. Однак по закінченню  $0,5 \div 1,5$  години ця зміна виявилася настільки малою, що її було дуже важко реєструвати.

Коли навантаження знімають, спочатку миттєво зникає пружна деформація пор. Подальше зменшення розмірів пор мембрани відбувається за рахунок запізнілої пружної реакції зразка. Аналогічно зазначеному вище помітні релаксаційні процеси в мембранах припиняються через  $0,5 \div 1,5$  години після

зняття навантаження, після чого для їхньої реєстрації необхідно вести спостереження за зміною проникності протягом тривалого проміжку часу (~ 20 ÷ 50 годин).

Описані процеси релаксації спостерігалися при проведенні дослідів на ядерних мембранах з розмірами пор  $D > 20$  нм.

**Висновки.** Розглянуті в'язко-пружні та пластичні деформації пористої полімерної мембрани, що піддається двовісному розтягу і дії лапласівських напружень. Знайдено умови зміни знаку швидкості зміни радіуса пор при в'язко-пружній течії матеріалу мембрани. Показано, що відносна зміна радіусів пор при пластичній деформації зростає із зменшенням розмірів пор. Експериментально знайдений ефект значного збільшення проникності ядерних мембран при навантаженні. Вивчена залежність ефекту розширення пор мембрани від тиску навантаження і початкових розмірів каналів. Порівнянням теорії пластичної зміни радіуса пор з відповідними експериментальними даними встановлено їхнє якісне узгодження та деякі кількісні відхилення. В подальшому необхідно дослідити взаємодію молекул газу із стінками капілярного каналу та її вплив на сепарацію та проникність.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Флеров Г.Н., Барашенков В.С. Практическое применение пучков тяжелых ионов. УФН. – 1974. – Т. 114. – С. 361–369.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
3. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. – М.: Изд-во ИЛ, 1952. – 620 с.
4. Требушко О.И. Основы теории упругости и пластичности. – М.: Высшая школа, 1984. – 231 с.
5. Акіньшин В.Д., Малигін Г.О. Вимірювання газової проникності ядерних мембран // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2000. – № 5. – С. 136–141.

МАЛИГІН Геннадій Олегович – старший викладач кафедри фундаментальних дисциплін Черкаського інституту пожежної безпеки МНС України.

Тел.: (0472) 65-48-50,

E-mail: g\_Malygin@yahoo.com

АКІНЬШИН Валерій Дмитрович – доктор фізико-математичних наук, професор Черкаського інституту пожежної безпеки МНС України.

Тел.: (0472) 65-48-50.

Подано 29.01.2004

**Малигін Г.О., Акіньшин В.Д.** Моделювання впливу релаксації на зміну розмірів пор ядерної мембрани

**Малыгин Г.О., Акиншин В.Д.** Моделирование влияния релаксации на изменение размеров пор ядерной мембраны

**Malygin G.O., Akinshin V.D.** Modeling of dependence of relaxation on changing size porous of the nuclear membrane

УДК 533.115

**Моделювання впливу релаксації на зміну розмірів пор ядерної мембрани / Г.О. Малигін, В.Д. Акіньшин**

Стаття присвячена газопроницності ядерних мембран та можливих змінах потоків газу через їхні пори. Визначені причини, що призводять до змін розмірів каналів у ядерних мембранах під час їхнього навантаження. Описаний вплив механічних напружень на швидкість зростання радіусів каналів. Визначений вплив часів релаксації на розміри радіусів каналів. Обговорюється ефект збільшення початкових радіусів мікропор від навантаження мембрани різницею тисків, який фіксується завдяки вимірюванню витрат газу, що проходить через мембрану.

УДК 533.115

**Моделирование влияния релаксации на изменение размеров пор ядерной мембраны / Г.О. Малыгин, В.Д. Акиншин**

Статья посвящена газопроницаемости ядерных мембран и возможных изменениях потоков газа через их поры. Определены причины, приводящие к изменениям размеров каналов ядерных мембран во время нагрузки. Описано влияние механических напряжений на скорость возрастания радиусов каналов. Определено влияние времен релаксации на размеры радиусов каналов. Обсуждается эффект увеличения начальных радиусов микропор от нагрузки мембраны разностью давлений, который зафиксирован благодаря измерению расхода газа, проходящего через мембрану.

УДК 533.115

**Modeling of dependence of relaxation on changing size porous of the nuclear membrane / G.O. Malygin, V.D. Akinshin**

This article devoted to the problems of changing gas flow through nuclear membranes and possible modification flows in porous. Causes with result to changing size of the canal membrane in conditions of loading are determined. Dependence mechanics strain on velocity increasing radius of the canal is described. Dependence times the relaxation on size radius of the canal is fixed. Effect of increasing initial radius of microporous nuclear membranes at their loading by the difference of pressures is discussed. This effect is found owing to measurement expenses gas going through membrane.