

Električno merjenje penetracije kaplje v porozni podlagi

Marion Thébault¹, Franco Policardi^{2,3}

¹ Kompetenzzentrum Holz (Wood K Plus), Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria, c/o: Wood Carinthian Competence Center (W3C), Klagenfurter Straße 87-89, 9300 Sankt Veit an der Glan, Austria

² LUCAMI, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška cesta 25, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

³ Raziskovalni Inštitut za nove tehnologije in energetiko (R.I.N.T.E.) d.o.o., Stritarjeva 6/a, 4000 Kranj, Slovenia
m.thebault@wood-kplus.at

Electrical measuring apparatus for the penetration of liquid droplets in a porous substrate

The study of liquid penetration in porous substrates is an important subject interesting different industries, since many manufactured products implies impregnation or printing processes. The ability of some liquids to enter specific materials, as for example papers, hardboards and tissues depends on several chemical and physical properties, resulting complex to characterize. In recent years, a special device was developed and patented [1] in Kompetenzzentrum Holz (Wood K Plus) in Linz, Austria, which describes the passage of a drop through a small piece of substrate via electrodes. In this article we present the equipment, its workflow, an example of the generated electrical signal and some possible interpretations. Different issues are still to be solved and future perspectives will be mentioned too.

1 Uvod

Študija vdora tekočine v porozne podlage je pomembna in zanimiva za različne industrije, saj mnogi industrijski procesi predvidevajo postopke impregnacije ali tiskanja. Sposobnost nekaterih tekočin, da vstopajo v določene materiale, na primer papirje, trde plošče in tkiva, je odvisna od več kemijskih in fizikalnih lastnosti, kar je posledično zapleteno karakterizirati. V zadnjih letih smo v Kompetenzzentrum Holz (Wood K Plus) v avstrijskem Linzu razvili in patentirali posebno napravo imenovano Penetrationszeitmessungsapparat [1], ki omogoča opis prehoda kapljice skozi majhen

kos podlage preko elektrod. V tem prispevku bomo predstavili opremo, njen potek dela, primer generiranega električnega signala in njegove možne interpretacije. Nekatera vprašanja je še potrebno rešiti in omenili bomo tudi prihodnje perspektive.

2 Problem

Na prodor tekočin skozi porozne podlage vplivajo različni parametri in pojavi, odvisno od sistema tekočina-substrat [2]-[6]. To področje je zelo pomembno za tiskanje papirja, za črnila, za industrijo tkanine in trdega kartona, saj mora tekočina vstopati le v pore površinske podlage in se v njej ne širiti [7], [8].

Izdelki iz industrije laminatov trdih plošč so v glavnem izdelani iz več prekrivnih papirjev, impregniranih s smolo, ki se strdi pod visokim in specifičnim tlakom in temperaturo [8]-[10]. Homogene in hitre impregnacijske zmogljivosti so v teh primerih zelo pomembne in neizogibne lastnosti [2].

Raziskovalci tovrstne težave že vrsto let preučujejo in trenutno obstajajo različne metode za označevanje vpivanja tekočine, vendar so večinoma optične [11]. J. A. Bristow je leto 1967 razvil neoptični test absorpcije tekočine v papirju za švedsko papirno industrijo z aparatom, imenovanim "bristowsko kolo" "*the Bristow Wheel*" [12]. Ta naprava meri dolžino impregnacije na vzorcu papirja za določen volumen tekočine z različnimi hitrostmi.

Vsekakor mora industrija najti kompromis pri nadzoru kakovosti med preprostostjo, hitrostjo, ustreznostjo informacij in natančnostjo, zato je bilo treba izboljšati to standardizirano metodo.

3 Razvoj aparature

Zaznavanje tekočin z uporabo elektrod je star koncept; različne uporabljene metode so počasi postale vedno bolj specifične in natančne na področju kromatografije [13], [14] in mikrofluidike [15], [16]. Posebna naprava, ki temelji na meritvah električne prevodnosti med zgornjo in spodnjo površino absorpcije in prodiranja tekočine v papir, je bila patentirana že leta 1960 [17]. Ta specifična aparatura je bila zanimiva zaradi svoje preproste uporabe, vendar je potrebovala izboljšave. V našem Kompetenzzentrum Holz (Wood K Plus) in Linz, Austria, smo razvili in patentirali napravo [1], ki odkriva, identificira in meri prehod kapljice skozi majhen kos podlage preko elektrod.

Aparat je sposoben meriti impregnacijo porozne podlage s prevodno kapljevino, tudi s tekočo smolo. Ta preprosta metoda je bila prvotno zasnovana za hitro in objektivno merjenje časa, ki ga potrebuje kapljica kapljevine oz. smole, da prodre na tanek list papirja. Razvoj časovne penetracije je še en pomemben parameter, ki ga naprava lahko zazna in prikaže. Napravo smo uporabili tudi za proučevanje prodiranja fenolnih smol v Kraft papir [18].

4 Aparatura

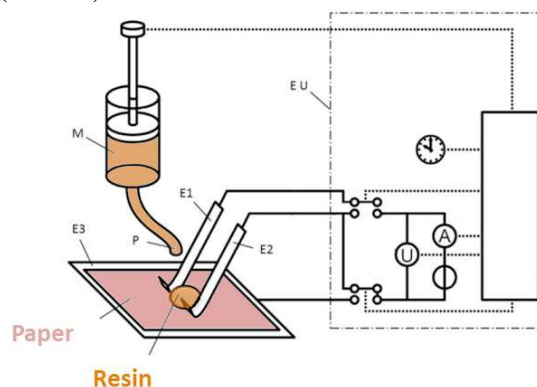
Naprava je trda valjasta podlaga, opremljena s tremi elektrodami. Dve enaki ukrivljeni elektrodi E1 in E2 sta zgoraj, med kateri odložimo kapljico kapljevine ročno, ali z uporabo avtomatskih sistemov, opremljenih z brizgalkami (M). Tretja elektroda (E3) je večja plošča, vodoravno pritrjena na nosilec oz podlago (S). Elektrode so povezane v elektronsko enoto (EU), vgrajeno v podlago in sestavljeno iz Siemensovega LOGO! 8 napajalnega sistema DC24V ter osnovnega modula 12/24RCEO. Meritve spremljamo preko vmesnika v računalniku, ki je z napravo povezan preko Ethernet kabla in s pomočjo programske opreme Siemens LOGO! Confort Version 7.1. Za depozicijo kapljice uporabljamo sistem rednega pritiska na brizgo, ki vsebuje tekočino (M).



Slika 1. Fotografija naprave opremljena s pipeto, s snovjo in z vzorcem lista papirja.

5 Delovanje aparature

Tri elektrode merijo dva tokovna signala (dve prevodnosti) na obeh straneh lista papirja (slika 2).

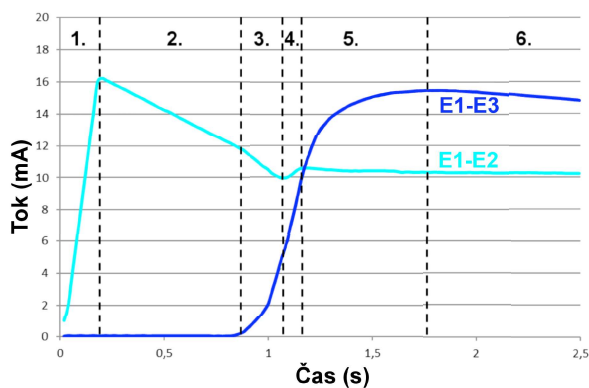


Slika 2. Shema naprave; EU elektronska enota; E1 in E2 zgornji elektrodi; E3 spodnja elektroda; R kapljica tekočine; S podlaga; M brizga s tekočino.

Prvi signal dobimo med zgornjima elektrodama E1 in E2 na isti strani papirja, na kateri kapne kaplja tekočine; drugi signal dobimo med zgornjo elektrodo E1 in spodnjo elektrodo E3. Oba električna signala sta časovno registrirana z ločljivostjo 2 ms in 0,02 mA.

6 Interpretacija signalov

Ko se kapljica tekočine dotika elektrod, se sprožita dva signala, katera lahko časovno interpretiramo tako, da ločimo različne korake.



Slika 3. Značilen dvojni električni signal, ki ga ustvarja kapljica npr. fenolne smole, ki prodira na kos papirja.

Slika 3 prikazuje primer dvojnega električnega signala med elektrodama E1-E2 (svetlo modro) in med elektrodama E1-E3 (temno modro), ustvarjenega s kapljico fenolne smole na posebnem Kraft papirju [18]. Glede na potek obeh signalov lahko identificiramo najmanj šest različnih časovnih segmentov.

Prvih 0,2 s prikazuje čas odlaganja kaplje med elektrodi E1-E2 (faza 1), kjer se tok zaradi električne poti, ki jo povzroči kaplja, nenadoma poveča do več kot 16 mA (papir je precej električno izolacijski material). Tok se potem začne zmanjševati (faza 2), ker se kaplja vodoravno širi in/ali prodira v debelino papirja navpično in s tem zmanjšuje volumen prevodne poti med E1 in E2. V tretjem koraku se pojavi tok med E1 in E3, kar pomeni, da je prevodna pot vzpostavljena, in sicer je tekočina dosegla spodnjo elektrodo; ta drugi signal se začne povečevati, ko se tekočina širi v material, ki ločuje elektrode (faza 3).

Zanimivo je omeniti, da se v fazi 3 tok med E1 in E2 hitreje zmanjšuje, kar bi pomenilo, da je tekočina z navlažitvijo spodnje elektrode ustvarila rahlo depresijo, ki tekočino potegne navzdol. Zmanjšani volumen kaplje povzroči opazno zmanjšanje toka. Nato se kompenzira, očitno s kapilarnostjo navzgor, zaradi česar se signal E1-E2 v določeni meri znova poveča, medtem ko se prevodna pot med E1 in E3 nenehno povečuje, ko se smola še naprej vpija v substrat (faza 4). Potem se tok E1-E2 stabilizira: kapljevina se na zgornji strani papirja ne širi več. Poleg tega se tok širjenja smole med E1 in E3 začne upočasnjevati in signal doseže največjo vrednost okoli 15,6 mA (faza 5). Nazadnje (faza 6), se tekočina še naprej vodoravno širi v papir, pri čemer v

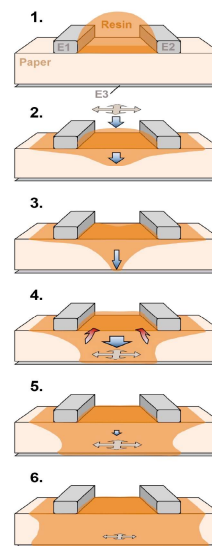
določeni meri ohranja prevodni volumen med E1 in E3, zaradi česar se signal še zmanjšuje.

Evolucija dvojnega signala se razlikuje od enega sistema tekočina-podlaga do drugega. Zgoraj predstavljene različne faze se lahko razlikujejo zaradi količine tekočine v naloženi kapljici, prevodnosti materiala, lastnosti površinske napetosti itd.. Prav tako je obnašanje tekočine odvisno od značilnosti podlage, kot so npr. njena makro, mezo in mikro poroznost, površinske napetostne lastnosti (polarne in disperzivne), njegova debelina itd.. Zaradi vsega omenjenega je ta metoda za sedaj omejena na primerjavo sistemov tekočina-podlaga iste narave.

Za pridobitev objektivnih numeričnih podatkov je mogoče časovne vrednosti izračunati iz točk prekrivanja krivulj. Zakasnitve med njimi sporočajo hitrost impregnacije; razlike med prevodnostjo med zgornjo in spodnjo stranjo so značilne za vodoravne in navpične širitve tekočine.

7 Postopek impregnacije

Razlaga 6 korakov impregnacije v sistemu papir-smola je prikazana na sliki 4. Poudarjamo, da je oblika meje tekočine v papirnem substratu le ilustrativna.



Slika 4. Razlaga različnih korakov širjenja tekočine v substratu. Oblika meje tekočine v papirnem substratu je le ilustrativna.

8 Aktualna vprašanja in perspektive

Glede na nekaj primerov meritev penetracije melamin-formaldehidne smole v dekorativnem papirju se pojavlja vprašanje ponovljivosti

preizkusov, predvsem kadar tekočine vpijajo porozne medije počasi. Številni razlogi lahko problematiko pojasnjujejo, predvsem vezani na dejstvo, da se med penetracijo pojavijo številni mikroskopski pojavi, medtem ko ta metoda predstavlja karakterizacijo v mezoskopskem merilu. Na eni strani papir ni mikroskopsko homogen: tekočina gre skozi debelino v funkciji lokalnih prepletov vlaken, ki jih poganjajo gravitacijske sile, kapilarnost in premiki [1], [19]. Poleg tega se namazana površina razlikuje med lokalnimi hrapavostmi, gladkostjo in poroznostjo verjetno od vzorca do vzorca. Tako v praksi kaplje iste tekočine ne zmočijo iste površinske podlage, čeprav sta obe iste narave. Po drugi strani bi lahko tekočina vsebovala nekaj delcev ali koloidov, kar se pogosto zgodi v smolah z določeno viskoznostjo. Njihov vpliv na prodor je še vedno težko določiti.

Nekatere karakteristike prevodnosti so torej odvisne od narave tekočine in na primer elektrode naprave ne morejo zaznavati čistega metanola. V zvezi s kontrolo količine tekočine za merjenje so tudi velikosti kapljic odvisne od njihove hidrofilitne zmožnosti z zrakom in z brizgo, ki jih spusti. Lahko tudi štejemo, da zgornje elektrode pritiskajo na vzorec in s tem v določeni meri spremenijo hidrofilitnost s tekočino ter lokalno poroznostjo.

9 Sklep

Aparatura predstavljena v tem članku, temelji na dveh sočasnih meritvah električnih tokov, ki jih povzročajo kapljice tekočine med prodiranjem v porozno matriko substrata, nameščena med tremi elektrodami. Evolucija obeh signalov že omogoča nekaj razlag o specifičnem penetracijskem obnašanju in informira o sposobnosti impregnacije nekaterih tekočin.

Literatura

- [1] S. Hochsteiner, S. Lenz, and J. Stultschnik, "Measuring Device and Measuring Method for Measuring the Resin Impregnation of a Substrate," patent AT517076 (A4), 2016
- [2] M. Thébault, A. Kandelbauer, U. Müller, E. Zikulnig-Rusch, and H. Lammer, "Factors influencing the processing and technological properties of laminates based on phenolic resin impregnated papers," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 75, no. 5, pp. 785–806, Sep. 2017
- [3] M. Blunt, M. J. King, and H. Scher, "Simulation and theory of two-phase flow in porous media," *Phys. Rev. a*, vol. 46, no. 12, pp. 7680–7699, 1992
- [4] W. M. Mahmud and V. H. Nguyen, "Effects of snap-off in imbibition in porous media with different spatial correlations," *Transp. Porous Media*, vol. 64, no. 3, pp. 279–300, 2006
- [5] A. Clarke, T. D. Blake, K. Carruthers, and A. Woodward, "Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces," *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 2980–2984, 2002
- [6] R. Lenormand, E. Touboul, and C. Zarcone, "Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media," *J. Fluid Mech.*, vol. 189, pp. 165–187, 1988
- [7] J. F. Oliver, L. Agbezuge, and K. Woodcock, "A diffusion approach for modelling penetration of aqueous liquids into paper," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 89, no. 2–3, pp. 213–226, 1994
- [8] R. Bollström *et al.*, "Printability of functional inks on multilayer curtain coated paper," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 68, pp. 13–20, Jun. 2013
- [9] W. E. Morris and J. M. Verdi, "Decorative core stock laminating varnishes and phenolic resin core and decorative laminates produced therefrom," US2801198A, 1957.
- [10] S. E. Palazzolo and H. O. McCaskey, "Modified phenolic resin system and laminates made therefrom," US3707296A, 1970.
- [11] J. Salvatore E. Palazzolo, Harold O. McCaskey, "High yield saturating paper," US 4060450 A, 1977
- [12] J. A. Bristow, "Liquid absorption into paper during short time intervals," *Sven. Papperstidning-Nordisk Cellul.*, vol. 70, no. 19, pp. 623–629, 1967
- [13] R. P. Baldwin and K. N. Thomsen, "Chemically modified electrodes in liquid chromatography detection: A review," *Talanta*, vol. 38, no. 1, pp. 1–16, Jan. 1991
- [14] L. Gorton *et al.*, "Selective detection in flow analysis based on the combination of immobilized enzymes and chemically modified electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 250, pp. 203–248, Oct. 1991
- [15] J. Collins and A. P. Lee, "Microfluidic flow transducer based on the measurement of electrical admittance," *Lab Chip*, vol. 4, no. 1, pp. 7–10, 2004
- [16] S. Bohm, J. I. Rodgers, A. McNeilage, J. Moffat, M. Stiene, and T. Richter, "Microfluidic analytical system with position electrodes," US6990849B2, 2006
- [17] E. G. Emmert and S. A. Torstenson, "Apparatus for determining absorption and liquid penetration of paper," US2931977A, 1960
- [18] M. Thébault, A. Kandelbauer, E. Zikulnig-Rusch, R. Putz, S. Jury, and I. Eicher, "Impact of phenolic resin preparation on its properties and its penetration behavior in Kraft paper," *Eur. Polym. J.*, vol. 104, pp. 90–98, Jul. 2018
- [19] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr, "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts," *J. Fluid Mech.*, vol. 135, pp. 337–353, Oct. 1983