



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 325000

(22) Data zgłoszenia: 25.02.1998

(51) IntCl⁷

G01N 33/00

G01N 7/10

G01N 33/44

(54) Sposób badania przepuszczalności pary wodnej materiałów kapilarno-porowatych

CZYTELNI
OGÓLNA

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.08.1999 BUP 18/99

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2003 WUP 12/03

(73) Uprawniony z patentu:
Akademia Ekonomiczna, Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Ewa Marcinkowska, Kraków, PL
Andrzej Włochowicz, Bielsko-Biała, PL
Waldemar Żuk, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
Bartuła Michał E., Biuro Techniczno-Prawne
«PATENT»

(57) Sposób badania przepuszczalności pary wodnej materiałów kapilarno-porowatych, w których para wodna przenosi się z przestrzeni podawczej o wyższej prężności pary wodnej przez próbkę materiału kapilarno-porowatego, stanowiącą wymienny fragment ograniczających przestrzeń podawczą ścian, do przestrzeni odbiorczej o niższej prężności pary wodnej, przy założonej różnicy temperatur, **znamienny tym**, że do objętości przestrzeni podawczej na tyle małej, że właściwości materiału próbki, jak sorpcja i przepuszczalność pary wodnej, wpływają w istotny sposób na panującą w niej wilgotność względną, dozuje się w sposób ciągły stałą w czasie ilość wody oraz dostarcza ciepło do jej odparowania i utrzymania stałej temperatury w przestrzeni podawczej, korzystnie około 313 K, natomiast w przestrzeni odbiorczej powietrznej ustala się warunki określone temperaturą w wysokości od 263 do 310 K i wilgotnością w zakresie od 20 do 100%, po czym po upływie określonego czasu badania ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy ilością dozowanej do przestrzeni podawczej wody i odprowadzanej z niej pary wodnej, czego wyznacznikiem jest ustalenie się po pewnym czasie prężności pary wodnej w przestrzeni podawczej, i dla tych warunków wykonuje się w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej pomiary wilgotności względnej z obliczeniem modułu napędowego procesu, to jest różnicy ciśnień cząstkowych pary wodnej w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej oraz ilości dozowanej wody w jednostce czasu, która jest jednocześnie ilością pary wodnej przepuszczaną przez próbkę materiału, charakterystyczną dla tego materiału i różnicy prężności pary wodnej przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej, przy czym wykonuje się serię takich pomiarów dla każdorazowo zmienianych takich samych próbek tego samego materiału i dla różnych ilości dozowanej do przestrzeni podawczej wody, a następnie na podstawie otrzymanych wyników wyznacza się zależność gęstości strumienia pary wodnej dla kilku stanów równowagi dynamicznej procesu, uzyskanych przy różnej ilości przepuszczanej pary wodnej, od różnicy prężności pary wodnej i oblicza się współczynnik kierunkowy prostoliniowego odcinka otrzymanej krzywej obrazującej tę zależność, który jest współczynnikiem, a zarazem miernikiem przepuszczalności pary wodnej badanego materiału, charakterystycznym dla założonych sposobem badania warunków nieizotermicznych.

Sposób badania przepuszczalności pary wodnej materiałów kapilarno-porowatych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób badania przepuszczalności pary wodnej materiałów kapilarno-porowatych, w których para wodna przenosi się z przestrzeni podawczej o wyższej prężności pary wodnej przez próbkę materiału kapilarno-porowatego, stanowiącą wymienny fragment ograniczających przestrzeni podawczą ścian, do przestrzeni odbiorczej o niższej prężności pary wodnej, przy założonej różnicy temperatur, **znamienny tym**, że do objętości przestrzeni podawczej na tyle małej, że właściwości materiału próbki, jak sorpcja i przepuszczalność pary wodnej, wpływają w istotny sposób na panującą w niej wilgotność względną, dozuje się w sposób ciągły stałą w czasie ilość wody oraz dostarcza ciepło do jej odparowania i utrzymania stałej temperatury w przestrzeni podawczej, korzystnie około 313 K, natomiast w przestrzeni odbiorczej powietrznej ustala się warunki określone temperaturą w wysokości od 263 do 310 K i wilgotnością w zakresie od 20 do 100%, po czym po upływie określonego czasu badania ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy ilością dozowanej do przestrzeni podawczej wody i odprowadzanej z niej pary wodnej, czego wyznacznikiem jest ustalenie się po pewnym czasie prężności pary wodnej w przestrzeni podawczej, i dla tych warunków wykonuje się w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej pomiary wilgotności względnej z obliczeniem modułu napędowego procesu, to jest różnicy ciśnień cząstkowych pary wodnej w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej oraz ilości dozowanej wody w jednostce czasu, która jest jednocześnie ilością pary wodnej przepuszczaną przez próbkę materiału, charakterystyczną dla tego materiału i różnicy prężności pary wodnej przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej, przy czym wykonuje się serię takich pomiarów dla każdorazowo zmienianych takich samych próbek tego samego materiału i dla różnych ilości dozowanej do przestrzeni podawczej wody, a następnie na podstawie otrzymanych wyników wyznacza się zależność gęstości strumienia pary wodnej dla kilku stanów równowagi dynamicznej procesu, uzyskanych przy różnej ilości przepuszczanej pary wodnej, od różnicy prężności pary wodnej i oblicza się współczynnik kierunkowy prostoliniowego odcinka otrzymanej krzywej obrazującej tę zależność, który jest współczynnikiem, a zarazem miernikiem przepuszczalności pary wodnej badanego materiału, charakterystycznym dla założonych sposobem badania warunków nieizotermicznych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób badania przepuszczalności pary wodnej materiałów kapilarno-porowatych, takich jak skóry i materiały skóropodobne, używane głównie do wyrobu obuwia i odzieży. Sposób ma zastosowanie w warunkach nieizotermicznych, czyli takich jakie występują w rzeczywistości przy użytkowaniu obuwia i odzieży. Sposób przeznaczony jest do stosowania w laboratoriach naukowych, badawczych i przemysłowych.

Przepuszczalność pary wodnej jest oprócz sorpcji pary wodnej podstawową cechą materiału określającą subiektywne odczucie wilgoci w czasie noszenia obuwia i odzieży. Proces transportu wilgoci przez materiał uzależniony jest od występującej po obu jego stronach różnicy prężności pary wodnej, różnicy temperatury oraz ruchu powietrza. Występują tu więc takie zjawiska jak dyfuzja, konwekcja i kondensacja pary wodnej oraz wzniesienie kapilarne wilgoci.

W laboratoriach, w większości przypadków, badania przepuszczalności pary wodnej prowadzi się w warunkach izotermicznych, które to warunki nie odpowiadają wystarczająco dobrze warunkom, które występują w praktycznym użytkowaniu. Pomiary przepuszczalności pary wodnej stosowane w różnych laboratoriach różnią się sposobem postępowania oraz

urządzeniami pomiarowymi, wskutek czego wartości przepuszczalności podawane w wyniku tych badań są trudno porównywalne.

Podstawą obowiązujących, znormalizowanych sposobów badania przepuszczalności pary wodnej jest tak zwana metoda Herfelda. Polega ona generalnie na tym, że badany materiał zamyka metalowe lub szklane naczynie, napełnione określoną ilością wody destylowanej. To naczynie wkłada się do eksykatora ze stężonym kwasem siarkowym lub inną substancją, która powinna osuszyć zamkniętą przestrzeń eksykatora do zerowej zawartości wilgoci. Cały ten układ może być umieszczony w termostacie, tak aby przepuszczalność pary wodnej przez materiał przebiegała w wyniku różnicy prężności pary wodnej po obu stronach badanego materiału w warunkach izotermicznych. Przedstawiony sposób nie ujmuje pomiaru różnicy prężności pary wodnej, jedynie zakłada jej występowanie.

Analizując przedstawione warunki pomiaru (0% wilgotności względnej w eksykatorze i 100% wilgotności względnej w pojemniku zamkniętym próbką) należy sądzić, że założenia te nie są spełnione. Różnica prężności pary wodnej po obu stronach próbek, jest zależna bezpośrednio od przepuszczalności tych próbek oraz czasu trwania pomiaru. Dla próbek o dużej zdolności przepuszczania pary wodnej różnica prężności jest mniejsza od założonej. Warunki podane normą są spełnione jedynie wówczas, gdy materiał słabo przepuszcza parę wodną. Podobnie czas uzyskiwania stanu równowagi dynamicznej procesu przepuszczania pary wodnej będzie różny dla różnych próbek materiałowych. Stan równowagi procesów dyfuzyjnych w badanym układzie zależy istotnie od pojemności sorpcyjnej próbki. W przypadku materiałów ze skóry naturalnej, w szczególności o dużej grubości, stan równowagi układu uzyskuje się po znacznie dłuższym okresie czasu niż zakładany normą czas pomiaru wynoszący 6 godzin. Błędy pomiaru powstają także z tytułu stagnacyjnych warstw powietrza po obu stronach próbki, które mają istotny wpływ na przebieg badanych procesów dyfuzyjnych.

Według polskiej normy PN-91/P-22126 zasada wyznaczania przepuszczalności pary wodnej skór wyprawionych w warunkach nieizotermicznych polega na ustaleniu masy pary wodnej, która przenika z przestrzeni o wyższej prężności pary wodnej do przestrzeni o niższej prężności pary wodnej przez jednostkę powierzchni próbki skóry w ciągu 6 godzin. Norma ta podaje sposób badania przepuszczalności, polegający na tym, że naczynie pomiarowe wypełnia się wodą destylowaną w ilości około 10 ml, zamyka szczelnie próbką badanej skóry i waży z dokładnością do 0,1 mg. Następnie naczynie pomiarowe podgrzewa się do temperatury $32 \pm 0,2^\circ\text{C}$, na zewnątrz ustala się temperaturę w wysokości $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i po upływie 6 godzin waży ponownie.

Przepuszczalność pary wodnej w warunkach nieizotermicznych X w mg/cm^2 oblicza się według wzoru:

$$X = \frac{m - m_1}{s},$$

gdzie:

m - masa naczynia zawierającego około 10 ml wody destylowanej z zamontowaną próbką przed badaniem w mg,

m_1 - masa naczynia z wodą destylowaną z zamontowaną próbką po 6 godz. w mg,

s - powierzchnia robocza próbki wynosząca 10 cm^2 .

Za wynik końcowy wyznaczania przepuszczalności pary wodnej w warunkach nie izotermicznych przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych wyznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 10% wyniku niższego.

Przedstawiony w normie sposób ma istotną wadę, wynikającą przede wszystkim z braku możliwości określenia momentu przekroczenia punktu rosy, czego wynikiem jest prowadzenie badania przepuszczalności pary wodnej w czasie, gdy w próbce materiału następuje jej kondensacja. Stąd też otrzymywane wyniki są obciążone tak dużymi błędami, że w zasadzie nie nadają się nawet do oceny porównawczej badanych materiałów.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że do wyodrębnionej, zamkniętej przestrzeni zwanej podawczą, której wymiennym fragmentem otaczających ją ścian jest próbka badanego materiału kapilarno-porowatego, dozuje się w sposób ciągły stałą w czasie ilość wody oraz dostarcza ciepło, do jej odparowania i utrzymania stałej temperatury w przestrzeni

podawczej, korzystnie około 313 K, wskutek czego zwiększa się prężność pary wodnej i wilgotność względna powietrza w tej przestrzeni. Objętość przestrzeni podawczej jest na tyle mała, że właściwości materiału próbki, jak sorpcja i przepuszczalność pary wodnej, wpływają w istotny sposób na panującą wilgotność względną.

W drugiej, oddzielonej próbce materiału przestrzeni powietrznej, zwanej odbiorczą, ustala się warunki określone temperaturą w wysokości od 260 do 310 K i wilgotnością względną w zakresie od 20 do 100%, po czym po upływie określonego czasu badania ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy ilością dozowanej do przestrzeni podawczej wody i odprowadzanej z niej pary wodnej. Wyznacznikiem równowagi dynamicznej jest ustalenie się prężności pary wodnej w przestrzeni podawczej.

W warunkach równowagi dynamicznej procesu wykonuje się w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej pomiary wilgotności względnej i oblicza moduł napędowy procesu, to jest różnicę ciśnień cząstkowych pary wodnej w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej oraz pomiary ilości dozowanej wody w jednostce czasu. Ilość dozowanej wody jest równocześnie ilością pary wodnej przepuszczaną przez próbkę materiału, charakterystyczną dla tego materiału i różnicy prężności pary wodnej przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej.

Wykonuje się serię przedstawionych wyżej pomiarów dla każdorazowo zmienianych takich samych próbek tego samego materiału i dla różnych ilości dozowanej do przestrzeni podawczej wody. W pierwszej kolejności wyznacza się zależność wartości wilgotności względnej przestrzeni podawczej od czasu badania, a następnie wyznacza się zależność gęstości strumienia masy pary wodnej, oznaczoną dla kilku stanów równowagi dynamicznej procesu, od modułu napędowego tego procesu, to jest różnicy prężności pary wodnej przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej. Oblicza się współczynnik kierunkowy prostoliniowego odcinka otrzymanej krzywej, obrazującej tę zależność. Krzywoliniowy charakter badanej zależności świadczy o wystąpieniu na przykład zjawiska kondensacji pary wodnej w strukturze próbki na skutek przekroczenia punktu rosy. Wartość tego współczynnika jest jednocześnie wartością zastępczego współczynnika przepuszczania pary wodnej, definiowanego analogicznie jak zastępczy współczynnik przenikania masy, jako współczynnik umowny określany dla danego układu - przez zastąpienie rzeczywistej, nieznanej powierzchni wymiany masy powierzchnią umowną - jako strumień masy przepuszczany przez jednostkę powierzchni międzyfazowej pod działaniem jednostkowej siły napędowej. Wartość tego współczynnika jest charakterystyczna dla materiału i warunków jego badania, stanowi miarę przepuszczalności pary wodnej materiału kapilarno-porowatego w warunkach nieizotermicznych.

Zaletą przedstawionego powyżej sposobu jest możliwość wyznaczania ilości (masy) przepuszczanej przez materiał pary wodnej w warunkach nieizotermicznych w stanie równowagi dynamicznej przy różnych modułach napędowych procesu, a także możliwość obliczania zastępczego współczynnika przepuszczania pary wodnej, charakteryzującego tę przepuszczalność w zadanych warunkach.

Istota rozwiązania według wynalazku objaśniona jest przykładem wykonania pomiaru przepuszczalności pary wodnej przez podszewkę ciełącą, zilustrowanego fig. 1, będącą wykresem zależności wilgotności względnej przestrzeni podawczej od czasu dla różnych ilości dozowanej wody oraz fig. 2, stanowiącą wykres gęstości strumienia masy pary wodnej w zależności od różnicy ciśnień cząstkowych pary wodnej w przestrzeni podawczej i przestrzeni odbiorczej.

Otwarte naczynie o pojemności 300 cm^3 , którego wnętrze jest przestrzenią podawczą, zamyka się próbką z podszewki ciełącej o powierzchni 95 cm^2 . Do przestrzeni podawczej dozuje się w sposób kontrolowany wodę w ilości $7,0\text{ mg/min}$ i równocześnie ogrzewa tę przestrzeń grzałką elektryczną dostarczając ciepło w ilości niezbędnej do odparowania wody i utrzymania stałej temperatury 313 K. W przestrzeni odbiorczej znajdującej się poza naczyniem ustala się temperaturę 295 K i wilgotność względną 55%. W wyniku wytworzenia określonych warunków badania, w przestrzeni podawczej ustala się wyższa prężność pary wodnej niż w przestrzeni odbiorczej, co wywołuje proces przenikania pary wodnej przez materiał próbki z przestrzeni podawczej do przestrzeni odbiorczej. Po pewnym czasie ustala się stan równowagi dynamicznej procesu. Wykonuje się serię czterech pomiarów, zmieniając każdo-

razowo próbkę, przy czym próbki są z założenia identyczne. W poszczególnych pomiarach podaje się wodę w ilości: 10,5; 14,0; 21,0 mg/min. Wyniki pomiarów wilgotności względnej i czasu rejestruje się i nanosi na wykres fig. 1. Analiza wykresu wykazuje, że dla różnych ilości podawanej wody uzyskuje się po upływie pewnego, porównywalnego czasu różne stany równowagi, przy czym im większa ilość podawanej wody, tym stan równowagi ustala się na wyższym poziomie.

Następnie przelicza się wartość wilgotności względnej kolejnych stanów równowagi i uzyskuje się zależność ilości (masy) pary wodnej - przepuszczanej przez jednostkę powierzchni próbki, w jednostce czasu, w stanie równowagi dynamicznej - od modułu napędowego procesu, to jest różnicy prężności pary wodnej w przestrzeni podawczej i w przestrzeni odbiorczej. Wyniki przeliczeń naniesione na wykres fig. 2 układają się na ukośnej linii prostej. Współczynnik kierunkowy prostej, a tym samym zastępczy współczynnik przepuszczalności pary wodnej, wyznaczony metodą najmniejszych kwadratów, wynosi dla przedstawionych warunków badania $0,0166 \text{ mg}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$.

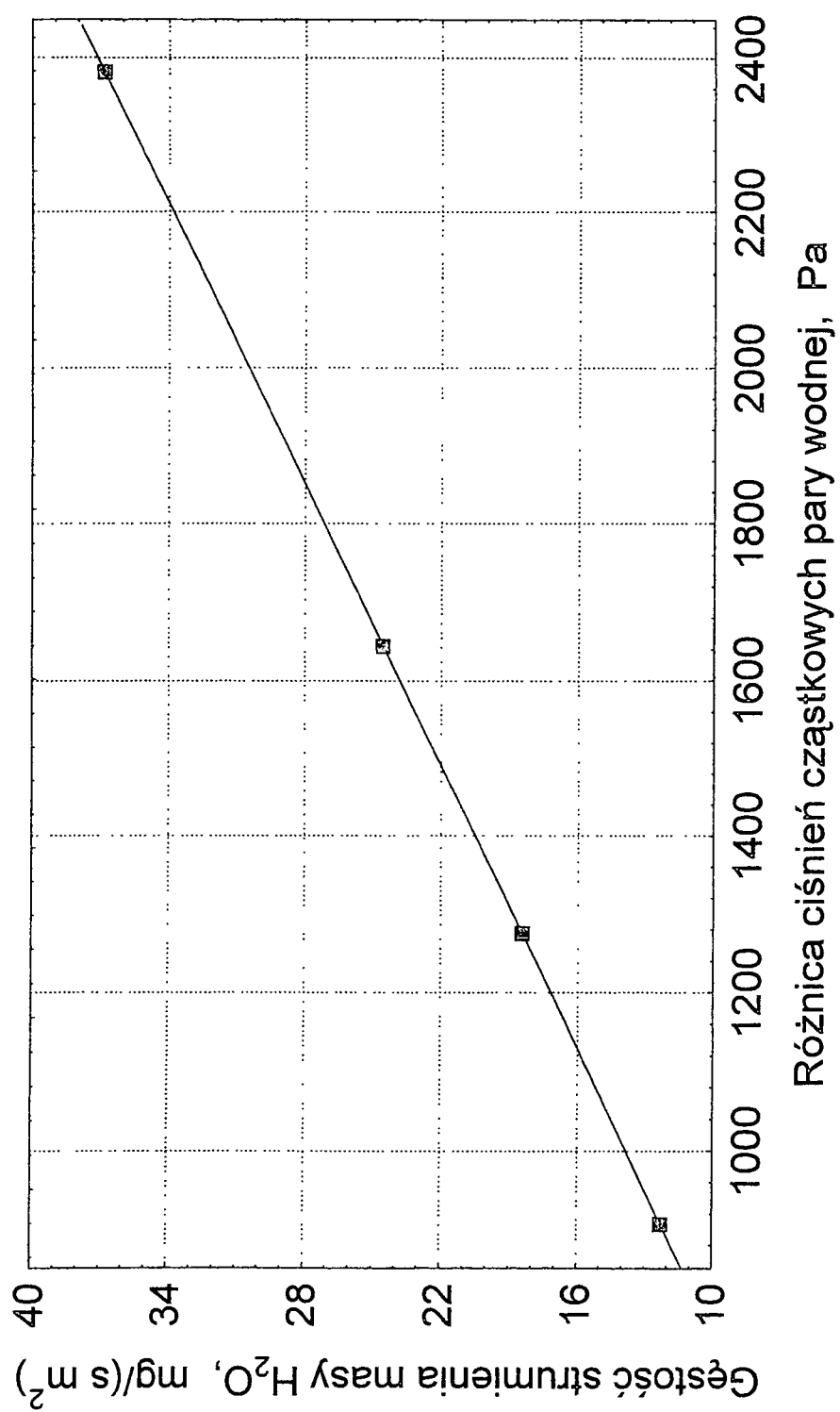


Fig. 2

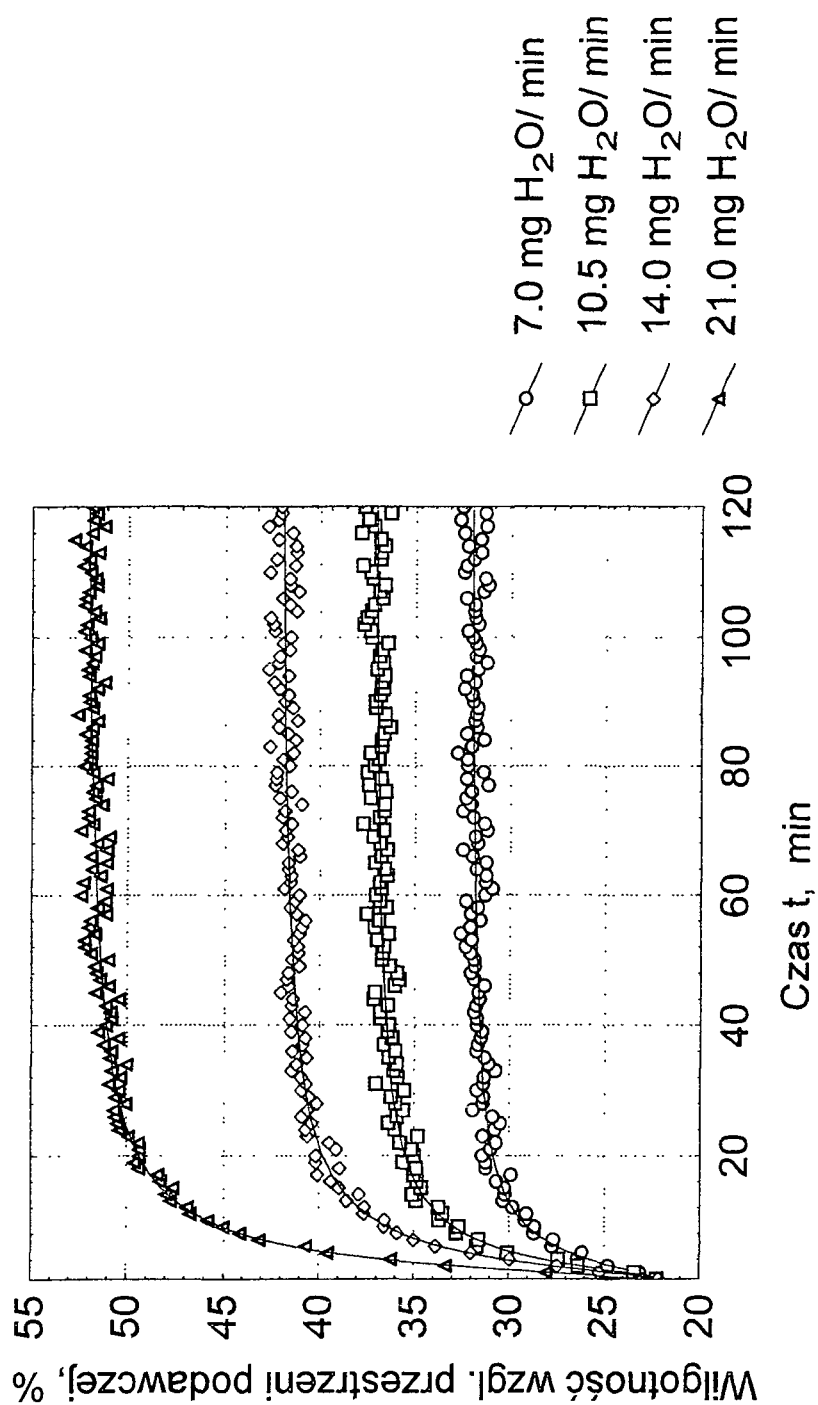


Fig. 1