

УДК 535.024:620.168:678.02:678.5.059

О.Є. Колосов, В.І. Сівецький, О.С. Сахаров, Д.Е. Сідоров

**ФІЗИЧНІ МОДЕЛІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ДІЇ В РІДИННИХ КОМПОЗИЦІЯХ
ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ.****Частина 1. Фізична модель процесу низькочастотної ультразвукової кавітації**

In this paper, we analyze the origin and development of the process of low frequency ultrasonic cavitation in the liquid epoxy oligomer of ED-20 brand depending on time of its insonation. We provide the rationale for the physical model of low frequency ultrasonic cavitation in liquid compositions of epoxy polymers. Specifically, it allows choosing effective parameters of this process (frequency, amplitude, intensity) and at the same time ensuring structural integrity of sonicated epoxy compositions. Also, it helps improving technological and operating properties of liquid and hardened epoxy polymers on their basis. We propose to determine effective values of amplitude and intensity of ultrasonic vibrations by studying technological and operating properties of liquid and hardened epoxy polymers. Through experiments conducted, we define the extreme of change of these properties from parameters of ultrasonic treatment.

Вступ

На сьогодні випускається більше 30 марок литевих і просочувальних епоксидних олігомерів (ЕО). Найбільше розповсюдження здобули епоксидно-діанові ЕО, внаслідок чого їх випуск у загальному обсязі виробництва становить більше 90 %. При цьому розроблено більше ста марок твердників для ЕО. Також проводяться розробки в галузі створення нових типів епоксиполімерів (ЕП) і їх твердників [1].

ЕО отримали широке застосування в різних галузях техніки при виробництві полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Відзначено високу ефективність їх застосування при реконструкції та ремонті будівель, облаштуванні стиків збірних елементів, при захисті конструкцій від дії навколишнього середовища і т.д. [1]. Найбільший інтерес для практичного використання як реактопластичні полімерні композиції, а саме як зв'язувальні, що використовуються для виготовлення, зокрема, волокнистих ПКМ, становлять недорогі, високоміцні, зазвичай жорсткі в затверділому стані епоксидні полімери (ЕП) на базі епоксидних композицій (ЕК).

Одним із напрямів підвищення експлуатаційних характеристик ПКМ на базі орієнтованих і рулонних волокнистих наповнювачів є посилення полімерної, зокрема епоксидної, матриці. З урахуванням принципу уявлення структури ЕО як суперпозиції двох просторово-неоднорідних сіток – термофлюктуаційної сітки фізичних зв'язків та відносно термостабільної молекулярної сітки, можна виділити принцип посилення ЕП за рахунок перебудови їх структури [1].

Останнє приводить у кінцевому результаті до зростання неоднорідності структури ЕП, що забезпечує зміцнення у склоподібному стані. Досягнути цього можна, наприклад, за рахунок ефективної УЗ-дії і, зокрема, УЗ-кавітації, дію якої можна трактувати за допомогою відповідних фізичних моделей.

Для інтенсифікуючих технологічних процесів із застосуванням низькочастотного УЗ відповідна фізична модель УЗ-кавітації у низьков'язких рідинах, як правило, детермінується у вигляді кавітаційних бульбашок, що утворюються біля випромінюючої поверхні джерела ультразвукових коливань (УЗК) і які посилюються або послаблюються відповідно до збільшення (або зменшення) потужності (зокрема, інтенсивності) УЗК. При цьому відповідні граничні параметри УЗ-дії за режиму розвиненої кавітації (при забезпеченні умов структурної цілісності озвучуваних ЕК) в основному вибирають експериментально або знаходять розрахунково [2], про що йтиметься далі.

Постановка задачі

Метою проведених досліджень є обґрунтування фізичної моделі процесу низькочастотної УЗ-кавітації в рідинних композиціях ЕП для направленої вибору ефективних параметрів цього процесу при одночасному забезпеченні структурної цілісності озвучуваних ЕО, а також поліпшення технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК на їх основі.

Об'єкти і методи досліджень

Як ЕК вибирали композиції на основі ЕО марки ЕД-20, який змішували з твердником

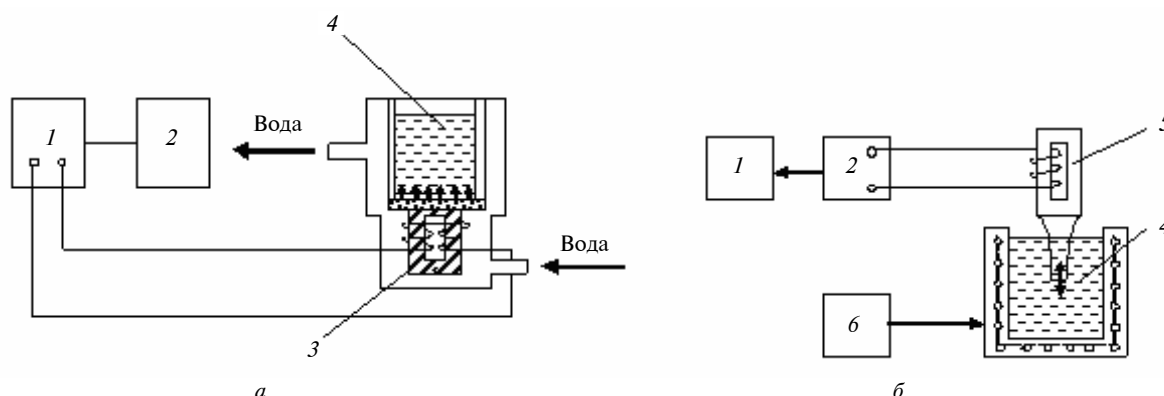


Рис. 1. Варіанти озвучування рідинного УЗ-середовища: *a* – перший варіант озвучування (малоамплітудний); *б* – другий варіант озвучування (великоамплітудний); 1 – УЗ-генератор; 2 – частотомір; 3 – ПМС; 4 – озвучувана рідина; 5 – концентратор поздовжніх УЗК; 6 – теплообмінна комірка

ДЕТА з подальшою УЗ-дією одержаної композиції. Після УЗ-обробки 100 в.ч. ЕД-20 змішували з 10 в.ч. твердника ДЕТА. Отриману суміш затверджували за режимом 20 °С/24 год + 130 °С/6 год.

УЗ-дію на ЕК здійснювали за двома варіантами. Відповідно до першого варіанта (рис. 1, *a*), до дна просочувальної ванни через рухливу мембрану кріпився магніострикційний перетворювач – ПМС (або пакет п'єзокерамічних перетворювачів) 3. Із вмиканням УЗ-генератора (УЗГ) 1 проводилось об'ємне озвучування робочого середовища 4 (ЕК). Частота УЗК контролювалася частотоміром 2, а як теплоносій використовувалася вода.

Відповідно до другого варіанта (рис. 1, *б*), об'ємне озвучування робочого середовища 4 проводилося за допомогою концентратора 5 поздовжніх УЗК, сполучених безпосередньо з магніостриктором (або п'єзокерамічним перетворювачем), який живив генератор 1.

Як джерело УЗК використовувалися УЗ-генератори типу УЗГ-3-4 і УЗДН-2Т. Озвучування здійснювалося при частоті 16–44 кГц, амплітуді 5–100 мкм, інтенсивності 5–30 Вт/см² і температурі 60–90 °С, для підтримання якої використовували термостат типу У-10, протягом 10–45 хв. Об'ємна щільність ввджуваної в ЕК УЗ-енергії при цьому становила $\langle \omega \rangle = 1,2\text{--}2,5 \text{ Вт/см}^3$.

Перед озвучуванням вихідні ЕО підігрівали до температури 50–60 °С для найшвидшого виходу до початкового температурного режиму озвучування, а в процесі озвучування внаслідок розігрівання ЕО їх охолоджували.

Основним питанням проведених досліджень було встановлення сукупності ефективних параметрів процесу УЗ-обробки рідких ЕК

(зокрема, частоти, амплітуди, інтенсивності) для досягнення потрібних технологічних властивостей ЕК та експлуатаційних характеристик ЕП на їх основі [4] при забезпеченні структурної цілісності озвучуваних ЕК.

Обґрунтування фізичної моделі процесу низькочастотної ультразвукової кавітації

Для здійснення ефективного режиму процесу УЗ-обробки рідини необхідно насамперед вибирати ефективні значення інтенсивності I і частоти f УЗК. Оскільки більшість УЗ технологічних процесів у рідинному середовищі пов'язані з УЗ-кавітацією і звукокапілярним ефектом [3], то змінюючи умови протікання кавітації, можна підсилювати або послаблювати різні кавітаційні ефекти.

Успішне використання потужного УЗ для фізико-хімічних процесів пов'язане насамперед з рідким станом реагентів [2]. Практичне використання пружних коливань звукового й УЗ-діапазонів частот пов'язане з фізичними властивостями рідкого середовища, в якому вони поширюються, і тими явищами, які виникають при поширенні цих коливань [2].

Фізико-хімічна дія пружних УЗК в рідині, як правило, проявляється в полях середньої і великої інтенсивності УЗ, коли істотними стають такі ефекти, як УЗ-кавітація, радіаційний тиск і звуковий вітер. При цьому майже всі фізико-хімічні явища, що відбуваються в рідині при проходженні через неї потужних пружних УЗК, тією чи іншою мірою пов'язані саме з явищем кавітації. Це зумовлено головним чином тим, що рідини, легко “переносячи” дуже великі всебічні стиски, є надзвичайно чутливими до розтяжних зусиль. Тому при проход-

женні фази хвилі, яка створює розрідження в рідкому середовищі, утворюється дуже велика кількість розривів у вигляді дрібних пухирців, що з'являються зазвичай у тих місцях, де міцність рідини послаблена.

Як правило, такими місцями є маленькі пухирці газу, частинки сторонніх домішок й ін. Ці маленькі порожнини (кавітаційні пухирці), які здійснюють пульсуючі коливання, зумовлюють появу навколо цих порожнин сильних мікротечій й локальної турбулізації середовища.

Після короткочасного існування кавітаційні пухирці лопаються під час фази стиснення у хвилі, розвиваючи при цьому великі локальні миттєві тиски, що досягають сотень атмосфер [3]. Крім того, при лопанні кавітаційних пухирців спостерігається різке підвищення температури й виникнення електричних розрядів.

Це приводить до активації рідини за рахунок появи в ній електричних зарядів, багатих на енергію дисоційованих та іонізованих молекул, а також атомів і вільних радикалів [2].

Виникаючі при лопанні кавітаційних пухирців ударні хвилі призводять до механічних руйнувань поверхні твердого тіла, що в деяких випадках використовується для промислових цілей. Необхідна для виникнення в ЕК кавітації інтенсивність УЗ залежить від частоти коливань f і властивостей рідини. Тому при застосуванні потужних випромінювачів УЗ необхідно контролювати рівень інтенсивності I , щоб не відбувалося в середовищі таких небажаних змін, як механодеструкція ЕО і ЕП, хімічні реакції тощо. Крім того, рівні інтенсивності I та частоти коливань f мають відповідати санітарним нормам і вимогам конкретної технології [2, 3].

Ефективні значення амплітуди A й інтенсивності I УЗК були визначені при дослідженні технологічних та експлуатаційних характеристик ЕК і ЕП. Так, експериментально був встановлений екстремальний характер зміни наведених вище залежностей технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК і ЕП від параметрів УЗ-обробки, зокрема від амплітуди A й інтенсивності I УЗК, який можна пояснити за допомогою двох описаних нижче фізичних моделей [4, 5].

При озвучуванні рідини (води, ЕО) за першим варіантом (див. рис. 1, *а*) інтенсивність УЗК не перевищувала 10 Вт/см^2 . Створювані УЗ-хвилею такої інтенсивності кавітаційні бульбашки лопаються протягом одного чи кількох періодів розтягнення-стиснення рідини.

Виникаюча в об'ємі розрядження рідини газова бульбашка досить швидко закривається під впливом наступаючого періоду стиснення з утворенням ударних хвиль (локальний тиск при лопанні кавітаційних каверн може досягати значень $10\text{--}100 \text{ МПа}$). Це супроводжується підвищенням рухливості молекул рідинного середовища й інтенсифікацією структурних перетворень, а також дає змогу скоротити час технологічного процесу [2].

Підключення кількох (п'єзокерамічних, магнітострикційних) малоамплітудних приводів-випромінювачів УЗК до однієї випромінюючої пластини дає можливість досягнути в озвучуваній рідині рівня розвиненої УЗ-кавітації.

Малі амплітуда УЗК випромінюючої поверхні УЗ-приводів, кількість періодичних коливань кавітаційних бульбашок і, відповідно, їх розміри не дають змоги створювати інтенсивні мікротечії у всьому об'ємі технологічної ємності (ванни) для озвучування. У цьому випадку роль мікротечій при озвучуванні рідини є незначною.

Тому перший варіант (див. рис. 1, *а*) доцільно використовувати, наприклад, для процесів приготування (гомогенізації) ЕК, контактної УЗ-обробки поверхні непросоченого скловолокнистого наповнювача перед його просочуванням та УЗ-дозування вмісту ЕЗ у просоченому волокнистому наповнювачі.

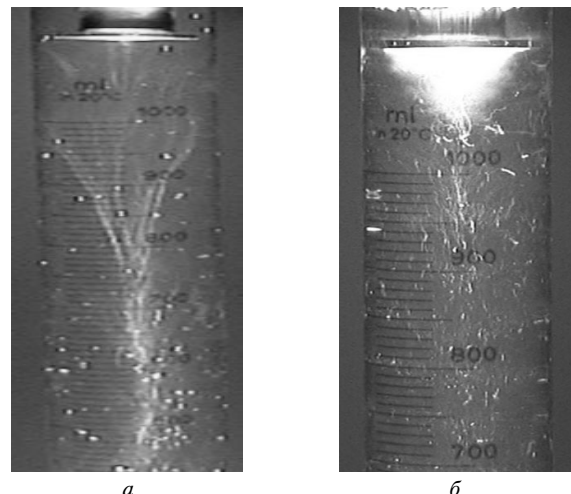


Рис. 2. Процес випромінювання УЗ-енергії у низьков'язку рідину (водне середовище) за допомогою концентраторів УЗК (фотографії отримані за допомогою цифрової відеозйомки): *а* – інтенсивність низькочастотних УЗК $I = 18 \text{ Вт/см}^2$; *б* – інтенсивність низькочастотних УЗК $I = 28 \text{ Вт/см}^2$

При другому варіанті озвучування (див. рис. 1, *б*) може досягатись збільшення ампліту-

ди A УЗК (до 50 мкм) й інтенсивності I (до 100 Вт/см²). Однак ефективно ввести в рідину УЗ-хвилю такої інтенсивності неможливо [4], хоча при інтенсивності УЗК до 20 Вт/см² ефективність введення УЗ-енергії у низьков'язку рідину (воду) ще достатньо велика (рис. 2, а).

При поширенні в рідинному ЕО (ЕЗ) УЗ-хвилі великої інтенсивності під впливом каві-

таційного поля каверн у місцях розрядження (негативний парціальний тиск) виникає розрив суцільності рідкого середовища з утворенням кавітаційних порожнин, що заповнюються парами навколишнього середовища.

Проте при подальшому збільшенні інтенсивності УЗК (понад 20 Вт/см²) на випромінюючій поверхні УЗ-привода утворюється яск-

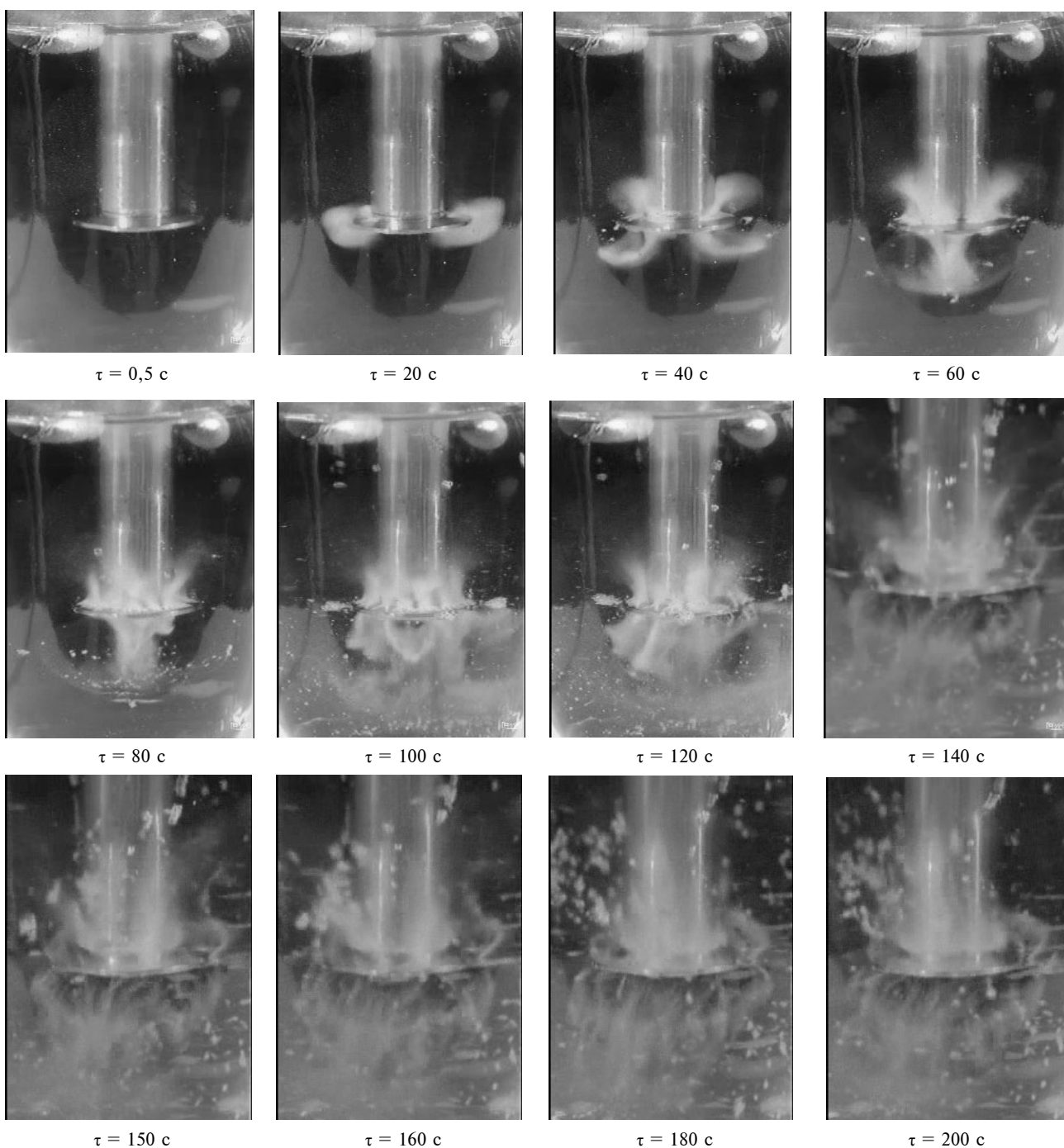


Рис. 3. Зародження і розвиток процесу УЗ-кавітації в рідкому ЕО марки ЕД-20 залежно від часу τ його озвучування в низькочастотному діапазоні концентратором УЗК циліндричної форми

раво виражений двофазний парогазовий прошарок (рис. 2, б), який за рахунок поглинання і розсіювання УЗ-енергії виконує роль своєрідного екрана. Цей екран перешкоджає проходженню в рідину УЗК. Різке зменшення опору навантаження призводить до розузгодження системи резонансний УЗ-привід—технологічне рідинне середовище і до зниження ефективності введення в рідину УЗК.

Підвищена порівняно з першим варіантом озвучування (див. рис. 1, а) інтенсивність I УЗК за другим варіантом озвучування (див. рис. 1, б) приводить до збільшення амплітудного значення тиску і перетворення кавітаційних бульбашок на пульсуючі. Останні встигають збільшуватись до видимих розмірів, що дає змогу візуально спостерігати кавітаційні тяжі, які відходять від випромінюючої поверхні УЗ-привода в об'єм рідини (див. 2, а).

Деяко інша картина спостерігається при введенні УЗ у в'язкі рідинні середовища, зокрема, в ЕО (рис. 3) відповідно до [5]. Внаслідок цього відбувається "розжиження" озвучуваного ЕО, яке можна умовно розподілити на три етапи.

Впродовж першої хвилини озвучування ЕО (перший етап) біля випромінюючої (торцової) поверхні концентратора відбувається симетричне формування окремих кавітаційних тяжів, форма яких є подібною до "гриба".

Впродовж другої хвилини озвучування (другий етап) відбувається подальший розвиток процесу кавітації, внаслідок чого відбувається значний розігрів ЕО і, відповідно, зниження його в'язкості [5].

При подальшому озвучуванні ЕО впродовж третьої і наступних хвилин (третій етап) відбувається подальше зниження в'язкості ЕО, поширення процесу розвиненої кавітації по всьому його об'єму внаслідок великих значень амплітуд звукового тиску. Останні встигають збільшуватись до видимих розмірів, що також дає змогу візуально спостерігати кавітаційні тяжі, які відходять від випромінюючої поверхні УЗ-привода в об'єм рідини.

Однак при цьому не відбувається руйнування структури ЕО і його трансформації в желеподібний стан, що і обумовлює верхнє значення ефективного діапазону амплітуди A озвучування ЕО. Надалі випромінююча поверхня УЗ-привода, що коливається з високою амплітудою, й крупні кавітуючі бульбашки створюють в об'ємі рідини інтенсивні мікротечії.

При відхиленні амплітуди коливань від оптимального значення A_{opt} екстремальну зміну

технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК і ЕП на їх основі, що досліджено експериментально, можна пояснити таким чином.

Мала величина амплітуди A УКЗ недостатня для досягнення порога кавітації. Підвищення температури середовища при озвучуванні ЕО (ЕЗ) приводить внаслідок зменшення в'язкості середовища до активації кавітаційних процесів.

У свою чергу зі зростанням амплітуди й інтенсивності поздовжніх УЗК концентратора в ЕЗ відбуваються процеси, які сприяють виникненню (або збільшенню) числа повітряних включень, що призводить в кінцевому результаті до збільшення дефектності, а також до зниження міцності затверділих ЕП [6].

Слід також підкреслити, що за досліджених параметрів УЗ-кавітації візуально спостерігалась структурна цілісність озвучуваних епоксидних композицій. Проте при перевищенні деякого (порогового) значення інтенсивності (амплітуди) спостерігались (візуально) наростаюче утворення "желеподібного" стану озвучуваних ЕК (особливо за наявності твердника) і навіть початок руйнування їх структури.

У таблиці наведено зведені порівняльні результати вимірювань деяких технологічних характеристик вихідних ЕО та експлуатаційних характеристик затверділих ЕК на основі ЕД-20 + ДЕТА, а також композицій, одержаних за способами аналога [7], прототипу [8] і за дослідженими режимами [6].

При цьому для отримання достовірної картини щодо ефектів зміцнення та поліпшення експлуатаційних властивостей відтворювали експерименти за схемою усіх способів на ЕО марки ЕД-20, взятої з однієї партії.

Отримані експериментальні дані (див. таблицю) свідчать про те, що відхилення від описаних ефективних режимів УЗ-обробки ЕО марки ЕД-20 призводить до погіршення технологічних і експлуатаційних характеристик ЕК на його основі.

Досліджено, що ефективні режимні параметри процесу УЗ-обробки ЕК для кожної комбінації її параметрів є взаємозалежними між собою. Визначені режимні параметри дають можливість здійснювати направлене регулювання міцнісних і експлуатаційних властивостей ЕК. Ефективними параметрами процесу озвучування досліджуваних ЕО і ЕЗ на їх основі є: частота $f = 16\text{--}24$ кГц; амплітуда $A = 10\text{--}30$ мкм; температура $T = 60\text{--}80$ °С; час $\tau = 25\text{--}35$ хв.

Таблиця. Вплив параметрів УЗ-обробки на технологічні і експлуатаційні властивості ЕО та ЕК у складі ЕД-20 + ДЕТА

Параметри УЗ-обробки					Властивості ЕО			
f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °С	τ , хв	η , Па·с	Θ_{\min} , град	h_{\max} , мм	T_c , °С
Вихідний ЕО марки ЕД-20								
–	–	–	–	–	0,78	30	0,90	104
Віброакустична обробка ЕО марки ЕД-20 за способом [7]								
29	8	3	100	40	0,86	21	1,40	114
Віброакустична обробка ЕО марки ЕД-20 за способом [8]								
17-44	50-120	15-30	70-90	30-45	0,840	19-20	2,00	118
УЗ-обробка ЕО марки ЕД-20 за розробленою енергоощадною технологією [6]								
16	10	4	50	25	0,83	18,6	2,40	118,5
16	30	10	80	35	0,83	18,8	2,50	119,0
18	10	4	50	25	0,83	18,5	2,40	118,5
18	30	10	80	35	0,83	18,9	2,48	118,5
20	20	7	65	30	0,83	18,4	2,35	120,0
22	10	4	50	25	0,83	18,5	2,25	118,8
24	20	7	60	30	0,83	18,5	2,10	119,0
Відхилення від оптимальних параметрів УЗ-обробки ЕО марки ЕД-20 за розробленою енергоощадною технологією								
8	3	2	40	10	0,83	24,0	1,40	110
8	10	5	100	60	0,84	23,0	1,45	112
10	50	20	100	15	0,86	22,0	1,50	113
13	20	2	40	20	0,85	23,5	1,75	112
30	20	4	100	40	0,89	23,0	1,80	114
44	40	15	120	40	0,91	23,5	1,80	113

Примітка: η – динамічна в'язкість ЕО; Θ_{\min} – крайовий кут змочування; h_{\max} – максимальна висота підйому ЕО по скловолокну; T_c – температура склування ЕО.

Висновки

Обґрунтовано фізичну модель процесу низькочастотної ультразвукової кавітації в рідинних композиціях епоксидних полімерів, що слугує для направленої вибору ефективних параметрів цього процесу при одночасному забезпеченні структурної цілісності озвучуваних епоксидних композицій і поліпшення їх технологічних та експлуатаційних характеристик.

Знайдено ефективні режимні параметри ультразвукової модифікації рідинних композицій епоксидних полімерів (частота, амплітуда, інтенсивність). Це у свою чергу дає можливість направлено вибирати ефективні параметри енергоощадних технологічних засад їх одержання.

У наступній частині статті буде наведено обґрунтування фізичної моделі процесу різночастотної ультразвукової кавітації в рідинних композиціях епоксидних полімерів.

1. *Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.*
2. *Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 с.*
3. *Колосов О.Є., В.І. Сівецький, Є.М. Панов. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиолімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації. – К.: НТУУ "КПІ", 2010. – 220 с.*
4. *Яхно О.М. Физическая модель процесса ультразвуковой кавитационной стирки и ее реализация в техно-*

- логическом оборудовании // Вісник НТУУ "КПІ". – Сер. машинобудування. – 2009. – № 57. – С. 211–216.
5. *ООО Центр Ультразвуковых технологий*. Лаборатория акустических процессов и аппаратов Бийского технологического института [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://u-sonic.ru>. – Назва з екрана.
6. *Колосов О.Є.* Обґрунтування процесів та обладнання для одержання виробів з композицій епоксиполімерів ультразвуковою модифікацією: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: спец. 05.17.08 "Процеси та обладнання хімічної технології". – К., 2010. – 36 с.
7. *Кестельман В.Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – С. 148–152.
8. *А.с. 1574612 СССР, МКИ³ С08L63/00, С08J3/28.* Способ получения связующего для композиционных материалов / А.Е. Колосов, В.В. Клявлин, Г.А. Ванин (СССР) и др. – №4415142/23-05; заявл. 25.04.1988; опубл. 30.06.90, Бюл. №24.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
15 листопада 2010 року