

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 2. Фізична модель процесу різночастотної ультразвукової дії**

Relying on the analysis of durability and operating characteristics of boundary hardened unfilled epoxy polymers obtained during ultrasonic influence with different frequencies at pressure variation on liquid epoxy compositions and their further hardening, we prove the corresponding physical model. We propose the effective parameters of the combined ultrasonic influence (frequency, amplitude, intensity, pressure) by example of shaping epoxy polymers with the form memory effect. By analyzing features of ultrasonic modification of epoxy oligomers and liquid epoxy compositions used while shaping the reinforced polymeric composition materials, we prove the future prospects of this modification both in low-frequency and in middle frequency ultrasonic ranges. In addition, we reveal that using the surplus pressure is the important factor of increasing intensity and time reduction of the combined ultrasonic treatment.

Вступ

У частині 1 [1] була розглянута фізична модель процесу низькочастотної ультразвукової (УЗ) кавітації в рідинних композиціях епоксидних полімерів (ЕП).

Аналіз особливостей здійснення фізичної (а саме УЗ) модифікації рідинних середовищ [2], зокрема води, свідчить про перспективність здійснення УЗ-модифікації епоксидних олігомерів (ЕО) та рідких епоксидних композицій (ЕК), що застосовуються при формуванні армованих полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), як у низькочастотному, так і у середньочастотному УЗ-діапазонах [3, 4].

Аналіз монографій [2, 4] свідчить про доцільність використання надлишкового тиску при здійсненні процесу УЗ-обробки рідких середовищ, зокрема води. Адже при цьому зростає інтенсивність і водночас скорочується кумулятивний час УЗ-обробки. Тому з цієї точки зору є доцільним дослідження ефективних параметрів процесу УЗ-модифікації ЕО за варіації тиску і частоти.

Слід зазначити, що одним із перспективних напрямів відновлення ушкоджених ділянок полімерних трубопроводів є застосування муфт з ЕП, що термоусаджуються, тобто муфт з ефектом пам'яті форми, та розроблення на цій базі удосконалених технологічних засад з'єднання полімерних трубопроводів із застосуванням таких муфт та епоксидних клейових композицій [5].

Тому в цій статті досліджується фізична модель процесу різночастотної УЗ-дії за варіації тиску в композиціях ЕП. Використання

отриманих результатів фізичного моделювання дасть можливість направлено вибирати ефективні параметри цього процесу, що в оптимумі приведе до одержання виробів з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

Постановка задачі

Метою проведених досліджень є обґрунтування фізичної моделі процесу кумулятивної різночастотної УЗ-дії в низькочастотному і середньочастотному діапазонах за варіації робочого тиску в рідинних композиціях епоксидних полімерів з метою направлено вибору ефективних параметрів цього процесу на прикладі формування епоксидних полімерів з ефектом пам'яті форми.

Об'єкти і методи досліджень

На першому етапі здійснювали оптимізацію вихідного складу ЕК, яка використовується для формування термоусаджуваних виробів, які у затверділому стані мають температуру склування в наперед заданому температурному діапазоні, а саме від 50 до 100 °С, через встановлення ефективного співвідношення апріорно заданих інгредієнтів вихідної ЕК.

У результаті проведеної відповідно до [5, 6] оптимізації складу вихідної ненаповненої ЕК, призначеної для формування виробів з ефектом пам'яті форми, було знайдено таке ефективне співвідношення інгредієнтів, що забезпечують прийнятну комбінацію міцності при розриві та відносного подовження ЕП,

мас. ч.: дигліцидиловий ефір УП-640 (*жорстка компонента*) – 85,0; блоколігомер з аліфатичного епоксидного олігомера та кислого олігофіру УП-599 (*еластична компонента*) – 18,0; епоксидно-діановий олігомер ЕД-20 (молярна маса 400–450) – 1,9; ізометилтетрагідрофталевий ангідрид ізо-МТГФА – 78,0; 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол УП-606/2 – 0,85.

Було експериментально встановлено, що проведена за наведеного вище ефективного значення інгредієнтів хімічна модифікація ЕК дає можливість отримувати високоміцні термоусаджувані муфти, які володіють високою міцністю в склоподібному стані при збереженні робочих величин відносного подовження щодо розтягання, тобто мають поліпшену комбінацію міцнісних і еластичних властивостей, а також температуру склування в діапазоні 70–80 °С. Це може привести до розширення сфери і кліматичних зон застосування таких муфт.

На другому етапі досліджували ефективність УЗ-дії рідких ЕК за комбінованим режимом, тобто в низькочастотному і середньочастотному діапазонах за варіації робочого тиску. Таку УЗ-дію на ЕК здійснювали за двома варіантами відповідно до методики, описаної в [1]. Для оптимізації параметрів УЗ-модифікації вихідної ЕК з наведеним вище співвідношенням інгредієнтів проводили вибір шуканих параметрів УЗ-модифікації, а саме частоти (амплітуди), часу озвучування ЕК як за нормальною, так і за надлишковою тиску.

Особливістю досліджених режимів УЗ-обробки ЕК у різночастотних діапазонах було те, що смоляну частину ЕК до її твердіння піддавали одночасному об'ємному впливу низькочастотних і середньочастотних УЗК при температурі 60–80 °С і постійному статичному тиску 0,4–0,5 МПа протягом 15–20 хв за амплітуди озвучування $A = 0,1–0,2$ мкм [5].

Що стосується температурно-часового режиму твердіння ЕК, то спочатку був вибраний режим, що забезпечував за нормального тиску одержання гранично затверділих ЕП при застосуванні “традиційного” ізотермічного східчастого режиму: 70 °С/8 год + 100 °С/4 год + 120 °С/2 год.

Ефективність ультразвукової дії за варіації частотних діапазонів і тиску

На рис. 1 показано середні значення внеску варіантів I–VII УЗ-модифікації рідких ЕК у низькочастотному і середньочастотному діапазонах як за нормального, так і за надлишкового тиску, які досліджувались для визначення величин підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик гранично затверділих ненаповнених ЕП.

Ці результати свідчать про ефективність УЗ-дії на рідинні ЕК за варіації частотних діапазонів і тиску, адже відповідні показники змінюються (збільшуються) порівняно з вихідною ЕК.

Було встановлено, що зміцнення одержуваної затверділої ненаповненої ЕК у результаті

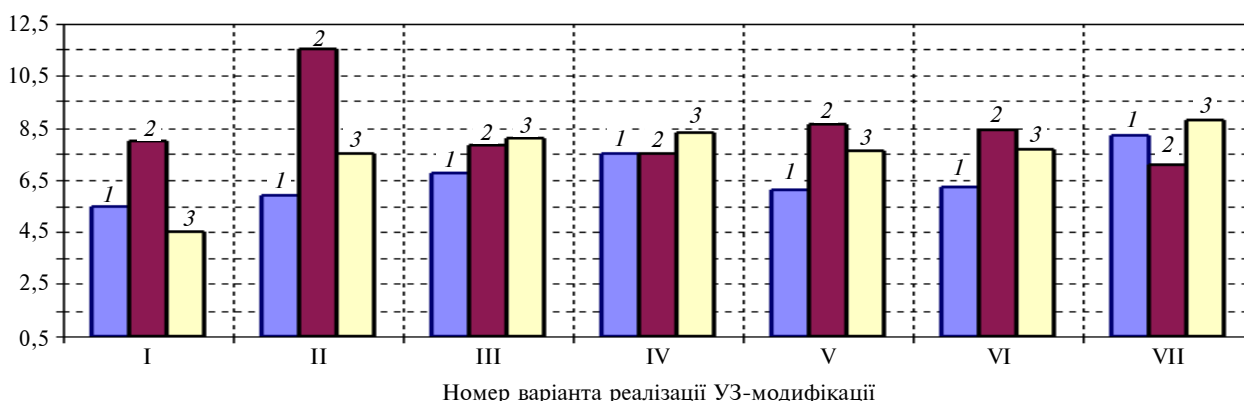


Рис. 1. Середні значення внеску УЗ-обробки рідких ненаповнених ЕК у різночастотних діапазонах за варіації статичного тиску в підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик затверділих ЕП на їх основі, що мають температуру склування в діапазоні 50–100 °С: 1 – границя міцності при розтяганні ЕП $\sigma_p \cdot 0,1$, МПа; 2 – деформація при розтяганні ЕП ϵ_p , %; 3 – температура склування ЕП $T_c \cdot 0,1$, °С; I – базова ЕК за способом [6]; II – вихідна ЕК, отримана без УЗ-обробки; III – вихідна ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за нормального тиску; IV – вихідна ЕК, оброблена низькочастотним УЗ за надлишкового тиску; V – вихідна ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за нормального тиску; VI – вихідна ЕК, оброблена середньочастотним УЗ за надлишкового тиску; VII – вихідна ЕК, оброблена одночасно низькочастотним і середньочастотним УЗ за надлишкового тиску

спільного озвучування в різночастотному діапазоні не підпорядковувалось принципу суперпозиції (варіант VII УЗ-обробки). Так, при впливі на розчинну ЕК тільки полем середньої УЗ-частоти із зазначеними вище параметрами досягається зміцнення гранично затверділих ненаповнених ЕП при розриві не більше, ніж на 1,0–1,5 % (варіант V УЗ-обробки).

Додаткове застосування в цьому випадку надлишкового тиску приводить в остаточному підсумку до 1,5–2 %-ного зміцнення ненаповнених ЕП (варіант VI УЗ-обробки). Зміна технологічних характеристик (зокрема, еластичності) при такому впливі теж неістотна (див. рис. 1).

При одній низькочастотній УЗ-дії без надлишкового тиску досягається зміцнення ненаповнених ЕП при розриві не більше, ніж на 15–18 % (варіант III УЗ-обробки). Застосування в цьому випадку надлишкового тиску приводить в остаточному підсумку до зміцнення ЕП на 20–23 % (варіант IV УЗ-обробки).

Спільна УЗ-дія на розчинну ненаповнену ЕК в низькочастотному і середньочастотному діапазонах за надлишкового тиску (варіант VII УЗ-обробки) приводить в остаточному підсумку до максимального ефекту, а саме до кумулятивного зміцнення ненаповнених ЕП на 30–35 % при відносному подовженні в межах 7 %, що є прийнятним для здійснення термоусадження.

Встановлено, що відхилення від знайдених оптимальних параметрів призводить до погіршення міцності й технологічних характеристик (еластичності) гранично затверділих ненаповнених ЕП.

Додаткові дослідження впливу режиму твердіння на фізико-механічні характеристики після УЗ-обробки показали, що для досліджених ЕК цілком прийнятним є прискорений режим твердіння впродовж 6 год. Крім того, було встановлено, що УЗ-модифікація за надлишкового тиску дає змогу зменшити і цей час (на 0,5 год).

Отримані результати можна пояснити за допомогою фізичної моделі різночастотної УЗ-дії, що розглядається нижче.

Обґрунтування фізичної моделі процесу різночастотної ультразвукової дії

Як було зазначено в [1], ефективність УЗ-кавітаційної модифікації рідинних ЕК залежить від параметрів звукового поля, фізико-механічних властивостей рідини. Було зроблено при-

пущення, що при спільному озвученні на низьких (15–22 кГц) і середніх (1,0–1,5 МГц) УЗ-частотах, що різняться між собою більш ніж на два порядки, у розчинній ЕК (її смоляній частині) створюються сприятливі умови для взаємного впливу УЗ-кавітації й інтенсивних акустичних потоків.

Кавітаційні бульбашки, що утворюються, можна (умовно) розподілити на кілька типів відповідно до рис. 2 [3]. До першого типу належать великі деформовані бульбашки (ВДБ), які зумовлюють виникнення ряду фізико-хімічних ефектів (емульгування, диспергування, ерозію, очищення поверхонь тощо), а до другого – дрібні сферичні бульбашки (ДСБ), при відщеплюванні яких виникають, зокрема, так звані звукохімічні реакції відповідно до фізичної моделі “різночастотного” УЗ [3].



Рис. 2. Структура поля кавітаційних бульбашок при спільній дії двох УЗ-частот f (низько- і середньочастотного УЗ-діапазонів): тип 1 – великі деформовані бульбашки при $f = 15-22 \text{ кГц}$; тип 2 – сферичні бульбашки при $f = 15-22 \text{ кГц}$; тип 3 – великі деформовані бульбашки при $f = 1-1,5 \text{ МГц}$; тип 4 – сферичні бульбашки при $f = 1-1,5 \text{ МГц}$

Як правило, кількість ДСБ перевищує кількість ВДБ на 1-2 порядки. Однак “ефективна маса” ВДБ значно перевищує таку для ДСБ. Тому ВДБ володіють найбільшою спроможніс-

тю “поглинати” ДСБ, взаємодіючи з ними на великих відстанях [3]. Було виявлено експериментально, що в зоні дії магніострикційного перетворювача (ПМС) низької УЗ-частоти утворюється область розвиненої кавітації, що можна спостерігати візуально. Проте в цій зоні швидкість акустичних потоків у низькочастотному діапазоні 15–22 кГц є відносно невеликою.

Одночасно в зоні фокусованої дії п’езоакерамічного випромінювача на ненаповнену ЕК на середніх (1,0–1,5 МГц) УЗ-частотах кавітаційний вплив є незначним, тому що розвиток кавітації відбувається за малий період коливань. Але при цьому швидкість акустичних потоків на кілька порядків вища, ніж при низькочастотному впливі.

При двочастотній дії кожній УЗ-частоті відповідає свій резонансний діаметр бульбашки. Тому можна припустити, що осколкові ДСБ, які утворюються при частоті 15–22 кГц, одночасно стають ВДБ для високочастотних коливань, резонуючи на частоті 1,0–1,5 МГц.

Структура поля кавітаційних бульбашок різко змінюється (схематично це зображено на рис. 2, де маленькими стрілками показані найбільш важливі взаємодії кавітаційних бульбашок). У рідині найбільш за розмірами (до 0,45 мм) ВДБ, що резонують при частоті 15–22 кГц (тип 1).

Від них відщеплюються ДСБ (тип 2), частина яких наближається до резонансного діаметра при частоті 1,0–1,5 МГц (порядку 0,007 мм). Вони, резонуючи при частоті 1,0–1,5 МГц, перетворюються на ВДБ для середніх частот (тип 3) і розщеплюються з утворенням ДСБ (тип 4).

Найбільшою “ефективною масою” володіє тип 1 бульбашок, до якого з великою швидкістю переміщуються (під дією сили Бюркнеса) найбільш численні бульбашки 4-го типу. При дії тільки однієї середньої частоти (1,0–1,5 МГц) утворюються бульбашки лише двох типів – 3 і 4.

Під впливом акустичних потоків пульсуючі бульбашки малих розмірів, що виникають у полі середньої (мегагерцової) частоти, переміщуються в зони розвинутої кавітації, що виникають в об’ємі рідини при низькочастотному впливі, і резонансні розміри цих бульбашок збільшуються.

У результаті такого комбінованого (синергічного) впливу пульсуючі бульбашки набува-

ють властивостей кавітуючих бульбашок з виділенням значної енергії. При цьому сумарна енергія, що виділяється в розчинну ненаповнену ЕК, збільшується. В результаті дії двох частот (низько- і середньочастотного діапазонів) значно зростає стаціонарна концентрація ВДБ (типів 1 і 3) і ефективно зменшується концентрація бульбашок 4-го типу.

Отже, при одночасній дії двох частот акустичних коливань, що сильно різняться, зростає швидкість фізико-хімічних процесів, які виникають під дією УЗ-кавітації. Однак при цьому зменшується швидкість деяких звукохімічних реакцій порівняно з дією тільки середньої частоти ($f = 1,0–1,5$ МГц), а тим більше сумою дій кожної з частот.

У свою чергу застосування надлишкового тиску дає можливість інтенсифікувати цей процес, а також зменшити сумарний час озвучування.

Для амплітуди середньочастотного озвучування A експериментально встановлювали резонансні значення при даних частотах. Встановлено, що зменшення амплітуди (менше ніж на 0,1 мкм), призводить до погіршення властивостей міцності затверділих ненаповнених ЕП, а збільшення амплітуди понад 0,2 мкм потребує різкого збільшення витрат енергії без істотного зміцнення затверділих ненаповнених ЕП.

Проведені дослідження дали змогу встановити ефективність кумулятивного різночастотного (низько- та середньочастотного) діапазону озвучування рідинних ЕК.

Перевагою застосування проведених досліджень є як скорочення часу на фізичну модифікацію ненаповнених ЕК при збільшенні міцності й температури склування, так і збереження еластичності (деформації при розриві) ЕП порівняно з ненаповненими ЕП, одержаними за традиційними технологіями [6]. Це досягається як комбінацією вмісту інгредієнтів ненаповненої ЕК (хімічною модифікацією), так і УЗ-модифікацією її окремих інгредієнтів при надлишковому тиску.

Ще одним позитивним моментом застосування УЗ-обробки смоляної частини ЕК у розчинному стані є зменшення часу твердіння ЕЗ на її основі у 2–3 рази при одночасному підвищенні технологічних і експлуатаційних характеристик отриманого ненаповненого ЕП.

Це дає можливість оптимізувати параметри виготовлення цих виробів, зменшити енерговитрати (забезпечити енергоощадність відпо-

відних технологій) і підвищити продуктивність праці при використанні муфто-клейових технологічних засад ремонту полімерних трубопроводів [7].

Висновки

Обґрунтовано фізичну модель процесу ультразвукової дії за варіації частотного діапазону і тиску на рідинні композиції епоксидних полімерів. Знайдено ефективні режимні параметри ультразвукової модифікації цих композицій (частота, амплітуда, інтенсивність, тиск). Це дає можливість направлено вибирати ефективні параметри енергоощадних технологічних засад одержання на їх основі епоксидних полімерів, зокрема, епоксидних полімерів з ефек-

том пам'яті форми, що одночасно приводить також до підвищення фізико-механічних властивостей і скорочення загального часу одержання затверділих виробів на основі епоксидних полімерів, зокрема при з'єднанні полімерних трубопроводів із застосуванням термоусаджуваних муфт та епоксидних клейових композицій.

Знайдені ефективні параметри УЗ-модифікації рідинних ЕК (частота, амплітуда, інтенсивність, температура, статичний тиск) є основою для детермінації конструктивно-технологічних параметрів формуючого УЗ-обладнання (ванн об'ємного озвучування, просочувального, дозувального й активаційного обладнання на базі застосування різночастотної УЗ-обробки).

1. *Фізичні моделі ультразвукової дії в рідинних композиціях епоксидних полімерів. Частина I. Фізична модель процесу низькочастотної ультразвукової кавітації / О.Є. Колосов, В.І. Сівецький, О.С. Сахаров, Д.Е. Сідоров // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 2. – С. 144–147.*
2. *Федоткин И.М., Гульй И.С. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности. Часть II. – К.: АО "ОКО", 2000. – 898 с.*
3. *Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.*
4. *Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 с.*
5. *Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиполімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації. – К.: НТУУ "КПІ", 2010. – 220 с.*
6. *Деклар. патент на винахід, 10299 Україна, МПК (2006) B29C61/08. Спосіб одержання виробів з термоусадкою / В.О. Білошенко, В.Ф. Строганов, В.І. Шелудченко. – № 95062843; заявл. 19.06.1995; Опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4.*
7. *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.*

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
15 листопада 2010 року