

ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ И УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕОТВЕРЖДЁННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

В.Д. Минаков, Р.Н. Голых, П.В. Петреков, В.Н. Хмелёв

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ, г. Бийск

Современное развитие машино-, приборостроения, медицины, транспорта, авиации и ракетно-космической техники определяется создаваемыми новыми конструкционными материалами с улучшенными механическими свойствами. Основная задача сегодняшнего дня – создание новых образцов материалов путем решения двух взаимоисключающих задач –одновременного обеспечения низкой удельной массы и высоких прочностных свойств материалов. Многообещающим и успешно развивающимся направлением решения этой задачи является создание и применение полимерных материалов, которые оказываются более чем в 5 раз легче традиционных металлов и сплавов. Однако обеспечение необходимых прочностных свойств полимеров невозможно без модификации их физической структуры при помощи ультразвукового воздействия. Существующие способы модификации структуры, основанные на введении химических добавок, улучшая одни свойства материала, ухудшают другие свойства. Поэтому необходимо рассмотреть физические способы модификации структуры. На сегодняшний день одним из перспективных физических способов является ультразвуковое воздействие. В статье описаны результаты экспериментальных исследований по выявлению оптимальной интенсивности ультразвуковых колебаний, обеспечивающей максимальный КПД механодеструкции макромолекул. Выявленные оптимальные условия воздействия (по расстоянию между излучателем и отражателем) позволили обеспечить повышение прочности композита на 44 % по сравнению с неоптимальными условиями, при которых ультразвуковое диспергирование наполнителя повышает прочность на 30%.

Ключевые слова: полимер, композит, ультразвук, макромолекула, разрушение, кавитация.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие машино-, приборостроения, медицины, транспорта, авиации и ракетно-космической техники определяется создаваемыми новыми конструкционными материалами с улучшенными механическими свойствами [1–10]. Основная задача сегодняшнего дня – создание новых образцов материалов путем решения двух взаимоисключающих задач – одновременного обеспечения низкой удельной массы и высоких прочностных свойств материалов. Многообещающим и успешно развивающимся направлением решения этой задачи является создание и применение полимерных материалов, которые оказываются более чем в 5 раз легче традиционных металлов и сплавов. Однако обеспечение необходимых прочностных свойств полимеров невозможно без модификации их физической и физико-химической структуры при помощи ультразвукового воздействия.

Существующие способы модификации структуры, основанные на введении химических добавок, улучшая одни свойства материала, ухудшают другие свойства [1–3].

Поэтому необходимо рассмотреть физические способы модификации структуры. На сегодняшний день одним из перспективных физических способов является ультразвуковое воздействие [4–10].

В связи с этим цель проводимых исследований – это модификация технологии получения полимерных композитов повышенной прочности наложением ультразвукового воздействия.

Далее результаты проведённых исследований описаны более подробно.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследования будут проводиться экспериментальными методами. Задачи исследования заключаются в разработке методики проведения экспериментов, стендов и выявлении оптимальных режимов и условий ультразвукового воздействия, обеспечивающих наилучшие характеристики полимерного композита.

Ультразвуковые колебания создают периодически расширяющиеся и схлопывающиеся кавитационные пузырьки в связующем или смеси связующего с наполнителем или отвердителем. Кавитация влечёт разрушение или механодеструкцию макромолекул связующего, в результате снижается вязкость

связующего. Кавитация диспергирует частицы наполнителя, т.е. увеличивает межфазную поверхность взаимодействия связующего с наполнителем, а также ускоряет реакцию полимеризации при отверждении состава [4–10].

Для детального исследования влияния ультразвукового воздействия целесообразно использовать смесь из трёх типов веществ, наиболее распространенных при производстве полимерных композиционных материалов.

1. В качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки ЭД-20
2. В качестве наполнителя использовался волластонит марки ВОКСИЛ М100
3. Отвердителем служил полиамин марки ПЭПА.

Для создания ультразвуковых колебаний использовался ультразвуковой технологический аппарат серии «Волна-М», мощностью 1 кВА, разработанный предприятием ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ» в городе Бийске.

Для исследования прочности образцов на разрыв использовалась разрывная машина Shimadzu с максимальной силой 10000 Н и разрешением 0,1Н.

Дополнительно методом капиллярной вискозиметрии установлено, что вязкость связующего в результате действия ультразвука уменьшается не менее чем в 3 раза за счёт механодеструкции молекул. Т.е. связующее после ультразвуковой обработки легче использовать для пропитки при получении материала, а также благодаря более низкой вязкости связующее более равномерно распределяется по объёму материала. Т.е. материал становится более однородным.

Для измерения вязкости авторами был специально разработан стенд и компьютерная программа, которая считывает массу связующего, перетёкшего через воронку специальной формы, посредством интерфейса RS-232, связывающего лабораторные цифровые весы и персональный компьютер, а затем автоматически рассчитывает вязкость.

Далее проведён энергетический анализ процесса механодеструкции, и исследована зависимость КПД ультразвукового воздействия на связующее (на примере эпоксидной смолы ЭД-20) от интенсивности воздействия.

Под КПД ультразвукового воздействия понимается отношение прироста энергии водородных связей за счёт разрушения (связи изначально имеют отрицательную потенциальную энергию, при разрушении энергия становится равной нулю, т.е. имеется прирост) к введённой энергии ультразвуковых колебаний (рис. 1).

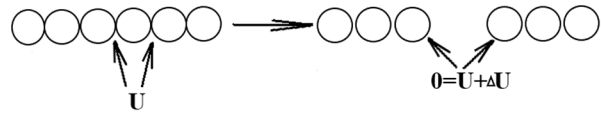


Рис. 1. Схема-иллюстрация разрушения водородных связей и возрастания потенциальной энергии

Используя принятое определение КПД, получено выражение через вязкости неотверждённого полимера до и после ультразвуковой обработки.

$$КПД = \frac{\sum_i \Delta U_i}{E} \sim \frac{1}{J} \ln \left(\frac{\eta_{C\text{УЗ}}(J, t_{обр})}{\eta_{Без\text{УЗ}}} \right);$$

где i – номер акта разрыва связи между мономерными звеньями; ΔU_i – приращение энергии связи между мономерными звеньями в результате разрыва, Дж; E – введённая энергия ультразвуковых колебаний, Дж; J – интенсивность ультразвукового воздействия, Вт/см²; $\eta_{C\text{УЗ}}$ – вязкость жидкости после УЗ обработки, Па·с; $\eta_{Без\text{УЗ}}$ – вязкость жидкости до УЗ обработки, Па·с; $t_{обр}$ – время ультразвуковой обработки, с.

Полученная экспериментальная зависимость КПД от интенсивности ультразвукового воздействия представлена на рис. 2.

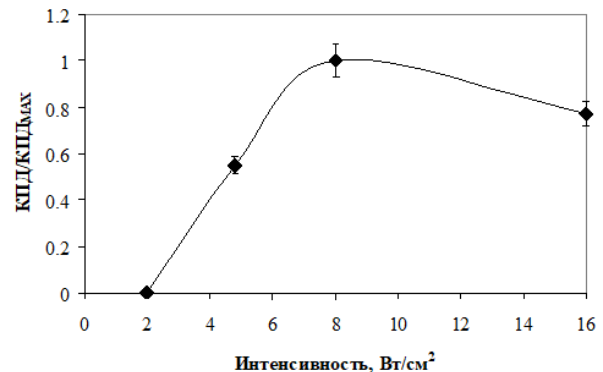


Рис. 2. Зависимость КПД разрушения водородных связей от интенсивности ультразвукового воздействия

Максимальный КПД ультразвукового воздействия для механодеструкции молекул ЭД-20 достигается при интенсивности 8 Вт/см² и далее с увеличением интенсивности ультразвуковых колебаний КПД снижается. Снижение КПД при высоких интенсивностях обусловлено уменьшением концентрации кавитационных пузырьков за счёт коалесценции и вырождением отдельных пузырьков в долгоживущие, которые не схлопываются.

Следующий этап исследований – это изучение влияния ультразвукового воздействия на прочность конечного материала, получаемого после отверждения.

Методика экспериментальных исследований влияния ультразвукового воздействия на прочность композиционного материала заключалась в следующем:

1. Готовился состав из связующего вещества и армирующего наполнителя в пропорции 1 г наполнителя на каждые 10 г связующего.

2. Перемешивалось связующее с наполнителем до образования однородной смеси.

3. Смесь обрабатывалась ультразвуком с помощью ранее представленного ультразвукового аппарата Волна-М. Во время действия ультразвука ёмкость со смесью была погружена в термостат, и температура поддерживалась на уровне 26 градусов Цельсия.

4. К смеси добавлялся отвердитель в пропорции 1 г отвердителя на каждые 10 г связующего.

Затем полученный состав помещался во фторопластовые формы для отливки (рис. 3).

При экспериментах использовалось горячее отверждение. При горячем отверждении формы располагались на регулируемой подставке с уровнями для строго горизонтального расположения формы.

Подставка с формами помещалась в камеру электропечи. С помощью реле-регулятора температура в камере электропечи поддерживалась на уровне 60 градусов Цельсия. Время отверждения составляло - 2 часа.



Рис. 3. Отверждённый образец после извлечения из фторопластовой формы

Были также проведены дополнительные эксперименты влияния ультразвука на скорость отверждения. При действии ультразвука время отверждения не превышает 2 минут.

5. Далее проводилось испытание затвердевших образцов на разрывной машине, что позволяет определить прочность полученного в ходе эксперимента материала.

Табл. 1. Данные о повышении прочности композиционных материалов в результате ультразвукового воздействия

Состав композиционного материала до отверждения	Абсолютное значение прочности образца композиционного материала на разрыв, МПа		Относительное значение прочности образца композиционного материала на разрыв, МПа	
	В неоптимальных условиях УЗ воздействия	В оптимальных условиях УЗ воздействия	В неоптимальных условиях УЗ воздействия	В оптимальных условиях УЗ воздействия
Связующее без наполнителя	370		1	
Связующее с наполнителем, не подвергнутое УЗ воздействию	477		1,22(1)	
Связующее с наполнителем, подвергнутое УЗ воздействию в течение 30 мин	533	590	1,44(1,18)	1,59(1,24)
Связующее с наполнителем, подвергнутое УЗ воздействию в течение 60 мин	618	687	1,67(1,30)	1,86(1,44)

Под неоптимальными условиями воздействия понимается расстояние между излучателем и отражателем, при котором кавитационная зона сосредоточена вблизи излучающей поверхности; а под оптимальными условиями – кавитационная зона равномерно распределена по всему объёму связующего.

Полученные данные позволили установить, что применение ультразвуковой обработки позволяет повысить прочность материала на разрыв на 44 % без введения дополнительных химических добавок.

Сравнение с экспериментами, проведёнными ранее другими авторами, показало, что при воздействии в неоптимальных условиях (когда

кавитация сосредоточена в малой окрестности вблизи излучателя, по размерам, сопоставимым с его диаметром) ультразвук повышает прочность не более чем на 30%.

Т.е. в ходе данного исследования эффект упрочнения композита, вносимый ультразвуком, дополнительно увеличен в 1,4 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что ультразвуковое воздействие влияет на полимерный композиционный материал и его отдельные компоненты следующим образом:

1. Снижает вязкость связующего вещества до 5 раз и более.

2. Разрушает только водородные связи и не образует новые типы химических связей.

3. Максимальный КПД ультразвукового воздействия на эпоксидное связующее достигается при интенсивности 8 Вт/см².

4. Ультразвуковое воздействие на смесь связующего с наполнителем повышает прочность полимерного композиционного материала на 44 %.

5. Ультразвуковое воздействие значительно сокращает время полимеризации смеси связующего с наполнителем (с 12 часов при холодном отверждении до нескольких минут при использовании УЗ воздействия).

В результате проведённых исследований была предложена модификация технологии получения полимерного композита повышенной прочности:

– предварительное ультразвуковое воздействие на связующее для механодеструкции с интенсивностью, обеспечивающей максимальный КПД;

– ультразвуковое воздействие на смесь связующего с наполнителем в оптимальных условиях распространения колебаний;

– ультразвуковое воздействие на смесь связующего с отвердителем.

Предложенная модификация рекомендуется для внедрения в производство композитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-5387.2021.1.1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nikafshar, S. The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of a Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber [Текст] / S. Nikafshar, O. Zabih, M. Ahmadi, A. Mirmohseni, M. Taseidifar, M. Naebe // *Materials (Basel)*. – 2017. – 10(2). – P. 180.

2. Ожогин, А.В. Увеличение устойчивости к УФ-излучению промышленных изделий из стеклопластика [Текст] / А.В. Ожогин,

М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий // *Пластические массы*. – 2019. – № 1-2. – С. 57–59.

3. Ожогин, А.В. Борорганические олигомерные светостабилизаторы для стеклопластиков [Текст] / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий // *Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы III Всероссийской научно-технической конференции*. – 2018. – С. 262–270.

4. Huang, Y.D. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites [Текст] / Y.D. Huang, L. Liu, J.H. Qiu, L. Shao // *Composit. Sci. Techn.*, 2002. – Vol. 62. – P. 2153.

5. Mullakaev, M.S. Effect of ultrasound on the viscosity-temperature properties of crude oils of various compositions [Текст] / Mullakaev M.S., Volkova G.I., Gradov O.M. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 49. – No. 3. – P. 287–296.

6. Волкова, Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик [Текст] / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2012. – № 2. – С. 3–6.

7. Prachkin, V.G. Improving the productivity of wells by means of acoustic impact on high-viscosity oil in the channels of the face zone of a well [Текст] / V.G. Prachkin, M.S. Mullakaev, D.F. Asylbaev // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – Vol. 50. – Issue 9-10. – P. 571–575.

8. Mohapatra, H. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound [Текст] / H. Mohapatra, M. Kleiman, A.P. Esser-Kahn // *Nature Chemistry*. – 2017. – Volume 9. – P. 135–139.

9. Cass, P. Preparation of hydrogels via ultrasonic polymerization [Текст] / P. Cass, W. Knowler, E. Perceia, N.P. Holmes, T. Hughes // *Ultrason Sonochem*. – 2010. – 17(2). – P. 326–332.

10. Магсумова, А.Ф. Влияние ультразвуковой обработки на технологические свойства эпоксидного олигомера [Текст] / А.Ф. Магсумова, Л.М. Амирова, М.М. Ганиев // *Вестник КГТУ им. Туполева*. – 2005. – №2.

Минаков Вячеслав Дмитриевич – магистрант, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Голых Роман Николаевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Петреков Павел Васильевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой теплогазоснабжения и вентиляции, процессов и аппаратов химической технологии, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854) 432456, e-mail: pah1@bti.secna.ru

Хмельёв Владимир Николаевич – доктор технических наук, заместитель директора по НР, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru

EVALUATION OF OPTIMAL MODES AND CONDITIONS OF ULTRASONIC EXPOSURE TO UNCURED POLYMERS FOR THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE CREATION OF HIGH-STRENGTH COMPOSITES

V.D. Minakov, R.N. Golykh, P.V. Petrekov, V.N. Khmelev

Biysk Technological Institute, Biysk

Abstract – The modern development of machinery, instrumentation, medicine, transport, aviation and rocket and space technology is determined by the new construction materials created with improved mechanical properties. The main task of today is to create new samples of materials by solving two mutually exclusive tasks - simultaneously ensuring low specific gravity and high strength properties of materials. A promising and successfully developing direction for solving this problem is the creation and application of polymer materials that are more than 5 times lighter than traditional metals and alloys. However, it is impossible to ensure the necessary strength properties of polymers without modifying their physical structure with the help of ultrasonic action. Existing methods of modifying the structure based on the introduction of chemical additives, improving some properties of the material, worsen other properties. Therefore, it is necessary to consider physical ways of modifying the structure. To date, one of the promising physical methods is ultrasound exposure. The article describes the results of experimental studies to identify the optimal intensity of ultrasonic vibrations, providing maximum efficiency of mechanodestruction of macromolecules. The revealed optimal conditions of action (in terms of the distance between the radiator and the reflector) made it possible to increase the strength of the composite by 44% compared with non-optimal conditions under which ultrasonic dispersion of the filler increases the strength by 30%.

Index terms: polymer, composite, ultrasonic, macromolecule, breakup, cavitation.

REFERENCES

1. Nikafshar, S. The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of a Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber [Текст] / S. Nikafshar, O. Zabihi, M. Ahmadi, A. Mirmohseni, M. Taseidifar, M. Naebe // *Materials (Basel)*. – 2017. – 10(2). – P. 180.
2. Ozhogin, A.V. Increase in resistance to UV radiation of industrial fiberglass products [Text] / A.V. Ozhogin, M.A. Lensky, D.V. Korabelnikov, A.N. Novitskiy // *Plastic masses*. – 2019. – No. 1-2. – P. 57-59.
3. Ozhogin, A.V. Organoboron oligomeric stabilizers for GRP [Text] / A.V. Ozhogin, M. A. Lensky, D. V. Korabel'nikov, A. N. Novitskiy // *Polymer composite materials and manufacturing next-generation technologies: materials of the III all-Russian scientific-technical conference*. – 2018. – P. 262-270.
4. Huang, Y.D. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites [Текст] / Y.D. Huang, L. Liu, J.H. Qiu, L. Shao // *Composit. Sci. Techn.*, 2002. – Vol. 62. – P. 2153.
5. Mullakaev, M.S. Effect of ultrasound on the viscosity-temperature properties of crude oils of various compositions [Текст] / Mullakaev M.S., Volkova G.I., Gradov O.M. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 49. – No. 3. – P. 287–296.
6. Volkova, G.I. Ultrasonic oil treatment to improve viscosity-temperature characteristics [Text] / G.I. Volkova, I.V. Prozorova, R.V. Anufriev, N.V. Yudina, M.S. Mullakaev, V.O. Abramov // *Oil refining and petrochemistry*. - 2012. - No. 2. - pp. 3-6.
7. Prachkin, V.G. Improving the productivity of wells by means of acoustic impact on high-viscosity oil in the channels of the face zone of a well [Текст] / V.G. Prachkin, M.S. Mullakaev, D.F. Asylbaev // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – Vol. 50. – Issue 9-10. – P. 571–575.
8. Mohapatra, H. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound [Текст] / H. Mohapatra, M. Kleiman, A.P. Esser-Kahn // *Nature Chemistry*. – 2017. – Volume 9. – P. 135–139.
9. Cass, P. Preparation of hydrogels via ultrasonic polymerization [Текст] / P. Cass, W. Knowler, E. Pereaia, N.P. Holmes, T. Hughes // *Ultrason Sonochem*. – 2010. – 17(2). – P. 326–332.
10. Magsumova, A.F. The influence of ultrasonic treatment on the technological properties of an epoxy oligomer [Text] / A.F. Magsumova, L.M. Amirova, M.M. Ganiev // *Bulletin of KSTU. Tupolev*. - 2005. - No.2.

Minakov Vyacheslav Dmitrievich – master, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Golykh Roman Nikolaevich – Doctor of Technical Sciences, senior researcher, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Petrekov Pavel Vasilyevich – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Heat and Gas Supply and Ventilation, Processes and Devices of Chemical Technology, Biysk Technological Institute, (3854) 432456, e-mail: paht@bti.secna.ru

Khmelev Vladimir Nikolaevich – Doctor of Technical Sciences, deputy director for science, Biysk Technological Institute, (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru