

Кавітація в колоїдних розчинах як метод модифікації властивостей полімерних матеріалів

Показано, що кавітаційні процеси у дистильованій воді та в колоїдних розчинах по-різному впливають на полімерні матеріали. Якщо у дистильованій воді вони набувають переважно деструктивного характеру, то в колоїдному розчині графіту спостерігається «заліковування» поверхневих дефектів і відновлення механічних властивостей полімерних зразків.

Ключові слова: полівінілхлорид, АБС-пластик, ультразвукова кавітація, в'язкопружні властивості, резонансні коливання, колоїдний розчин графіту.

Постановка наукової проблеми та її значення. Під кавітацією в рідині розуміють утворення заповнених парою і газом порожнин при локальному зниженні тиску в рідині до тиску насичених парів. Розрізняють гідродинамічну кавітацію, що виникає за рахунок місцевого пониження тиску в потоці рідини при обтіканні твердого тіла, й акустичну кавітацію, що утворюється при проходженні через рідину акустичних коливань [3].

Акустична кавітація – це ефективний засіб концентрації енергії звукової хвилі низької густини у високу густину енергії, пов'язану з пульсаціями і захопленням кавітаційних каверн [2]. У момент схлопування тиск і температура газу досягають значних величин, після чого в рідині поширюється сферична ударна хвиля, яка швидко згасає.

Сучасні технології отримання гетерогенних полімерних систем часто ґрунтуються на реалізації процесів, що відбуваються між двома або декількома неоднорідними середовищами в системах рідина – рідина та рідина – тверде тіло. Це кінетичні процеси масообміну, диспергування, поділу рідин і суспензій, кристалізації, полімеризації і деполімеризації тощо, а також різні хімічні й електрохімічні реакції. Швидкість перебігу більшості гетерогенних процесів у звичайних умовах дуже мала і визначається величиною поверхні дотику реагуючих компонентів. Ультразвукові коливання забезпечують надтонке диспергування, яке, як правило, не можна реалізувати іншими способами, збільшуючи міжфазну поверхню реагуючих елементів. Таким є один з механізмів інтенсифікації процесів у рідких середовищах або на межі рідкого та твердого середовищ. Кавітація і потужні мікропотоки, що її супроводжують, звуковий тиск і «звуковий вітер», які виникають під дією коливань у рідині, впливають на межовий шар, зменшуючи опір переносу реагуючих речовин і інтенсифікуючи технологічні процеси.

На сьогодні не досить повно вивчено процес кавітації у рідинах та розчинах, а також не до кінця встановлено механізм його впливу на об'єкти з полімерних матеріалів. Донедавна вважалось, що кавітація має лише негативний деструктивний ефект, і вплив кавітаційних процесів потрібно мінімізувати. Останні дослідження показують, що кавітацію можна використати не лише як руйнівний процес із негативними наслідками, а й задля користі [4].

Відповідно, метою роботи є вивчення впливу ефекту кавітації під дією ультразвукового поля на механічні властивості полімерних матеріалів.

Об'єкти дослідження – полімерні зразки, одержані із суспензійного ПВХ марки KSR-67 виробництва ТОВ «Карпатнафтохім» (Україна), та АБС-пластик виробництва Chi Mei Corporation (Тайвань).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

1. Експериментальні установки та методика вимірювань

1.1. Установка для отримання акустичної ультразвукової кавітації

Експериментальна установка для отримання та дослідження впливу кавітаційних процесів на перенесення частинок рідини (колоїдних розчинів) у пошкоджену полімерну матрицю (рис. 1) має у своєму складі резервуар (1), частково заповнений досліджуваною рідиною (дистильована вода або колоїдний розчин графіту) (2), і занурене в цей розчин джерело ультразвукового поля (3), над яким

розташовується жорстко закріплена в декількох точках полімерна плівка (4) у формі диска, пластини або стрижня. У рідині (колоїдному розчині) внаслідок дії ультразвукового випромінювача утворюються хвилі підвищеного і пониженого тиску, що чергуються між собою. В областях пониженого тиску відбувається скипання розчину при кімнатній температурі (так звана кавітація). У роботі використано зразки ПВХ плівок та АБС-пластику з різними штучно створеними ушкодженнями (подряпинами) для збільшення площі поверхні, яка взаємодіє з рідиною. При цьому площа й об'єм дефектів поверхні, а також наявність частинок рідини (колоїдного розчину) у подряпинах контролювався фото- і відеозйомкою за допомогою комплексу візуалізації зображень і мікроскопів, призначених для вимірювання геометричних та механічних параметрів мікрооб'єктів.

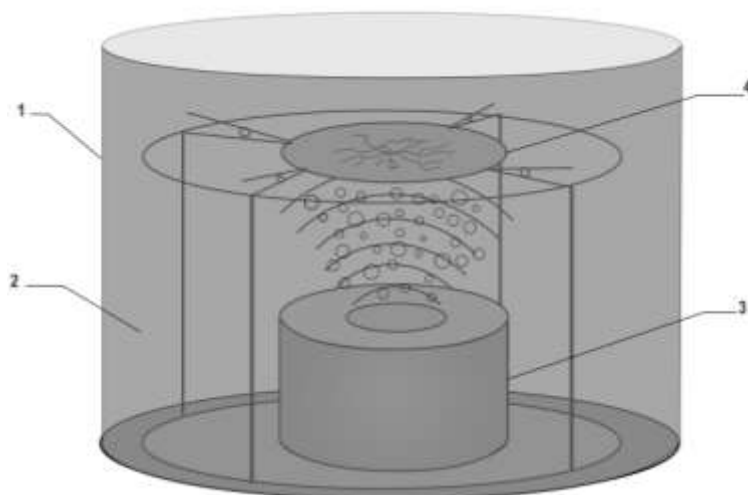


Рис. 1. Установка для дослідження впливу ультразвукової кавітації на полімерні зразки: 1 – резервуар; 2 – робоча рідина (дистильована вода або колоїдний розчин графіту); 3 – джерело ультразвукового поля; 4 – полімерна плівка

1.2. Метод вимушених резонансних коливань консольно-закріпленого стрижня на звукових частотах

Для експериментального дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів застосовували метод вимушених резонансних коливань консольно-закріпленого стрижня на звукових частотах [1].

Суть методу полягає у вимірюванні амплітуди коливань вільного кінця в'язкопружного стрижня при зміні частоти сили змушування, що прикладена до іншого, закріпленого кінця. За вимірами амплітуди $|A|$ поперечних коливань зразка при різних частотах будуються резонансні криві, параметри яких резонансна частота ν_p та ширина резонансної кривої $\Delta\nu$, взятої на рівні $\frac{1}{\sqrt{2}}|A_{max}|$, дають змогу визначати динамічний модуль пружності E' і фактор механічних втрат $tg\delta = E''/E'$. Далі подано розв'язок хвильового рівняння, за допомогою якого описується цей процес:

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + E^* \chi^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0, \quad (1)$$

де E^* , ρ – відповідно комплексний модуль та густина полімерного матеріалу, $\chi = d / \sqrt{12}$, d – товщина зразка, яка показує, що:

$$E' = \frac{48\pi^2 \rho l^4}{(1,875)^4 d^2} \left[\nu_p^2 + \frac{(\Delta\nu)^2}{8} \right], \quad (2)$$

де l – довжина зразка, та:

$$tg\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_p} \left[1 - \frac{11 \Delta\nu}{32 \nu_p} \right]. \quad (3)$$

Знання E' і $tg\delta$ дає можливість розрахувати швидкість і величину коефіцієнта загасання хвиль у досліджуваному полімерному матеріалі.

Вимірювання необхідних величин для визначення E' , $tg\delta$ проводили на установці, блок-схема якої наведена на рис. 2.

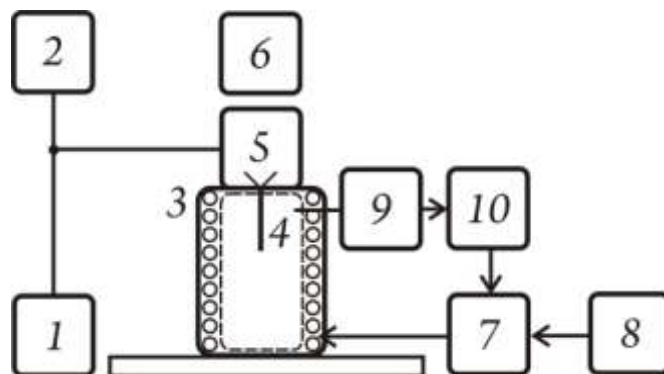


Рис. 2. Блок-схема установки для дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів резонансним методом: 1 – генератор сигналів звукового діапазону частот; 2 – частотомір; 3 – термокамера; 4 – зразок для досліджень; 5 – генератор механічних коливань; 6 – пристрій для визначення амплітуди коливання зразка; 7 – твердотіле реле; 8 – автотрансформатор; 9 – цифровий термодатчик; 10 – мікропроцесорний регулятор температури

При виконанні вказаних вимог (співвідношення (1)) спостерігається резонанс, що відповідає максимальному зміщенню $|A|$ ($|A_{\max}|$) та резонансній частоті ν_p , яку регулюємо за допомогою зміни формфактора зразка. Зразок перебуває в термокамері (3), яка має оглядові віконця для оптичного відліку амплітуд коливань затиснутого та вільного кінців зразка. Підвищення температури – ступеневе з термостатуванням перед кожним вимірюванням упродовж (15...30) хв. (залежно від товщини зразка).

Установка оснащена безконтактними сенсорами та повністю комп'ютеризована. Розроблено власне програмне забезпечення для персональних комп'ютерів під керуванням ОС Windows, яке здійснює повне двовимірне розпізнавання рухів тіл і вимірює амплітуди коливань зразків.

Похибка вимірювань не більше 1,5 % при мінімальній амплітуді. Густина зразків визначали методом гідростатичного зважування з точністю 0,2 %.

2. Результати експерименту і аналіз даних

Щоб дослідити вплив ультразвукової кавітації на механічні властивості полімерних матеріалів, проведено дві серії експериментів у двох різних кавітаційних середовищах (дистильованій воді та колоїдному розчині графіту) зі зразками ПВХ та АБС-пластику.

Колоїдний розчин графіту з переважним розміром наночасток 80 нм був отриманий електрохімічним способом, який містить, й електроліз на графітових електродах при постійному струмі, і накладання на постійний струм змінного струму.

На початку кожного експерименту вимірювалася величина динамічного модуля пружності E' досліджуваних зразків для встановлення їхніх початкових характеристик, після чого наносилися пошкодження у вигляді поперечних та поздовжніх подряпин, а далі вимірювали E' пошкоджених зразків.

Після цього зразки розміщувалися в резервуарі з дистильованою водою, в якій відбувався процес ультразвукової кавітації протягом 400 хв. Слід зазначити, що окрім дії ультразвукового поля на зразки впливало і температурне поле, наявність якого пов'язане як з процесом кавітації, так і з нагріванням самого джерела ультразвуку в процесі роботи.

Після закінчення впливу ультразвукової кавітації зразки сушилися при температурі 293–295 К протягом доби, після чого знову вимірювався їх E' . Остаточний вимір E' зразків проводився через 5 дб їх зберігання в стані спокою при температурі 293–295 К.

Для зразків ПВХ динаміка зміни в'язкопружних властивостей була такою: у порівнянні з початковим значенням динамічний модуль пружності E' усіх зразків зменшувався на кожному етапі вимірювання (рис. 3, 4).

Отримані результати можна пояснити тим, що у процесі кавітації внаслідок отримання зразками ПВХ додаткової енергії кавітаційного процесу, відбувається збільшення дефектів їх структури. При цьому деструкція ПВХ продовжувалася і після припинення дії зовнішнього поля.

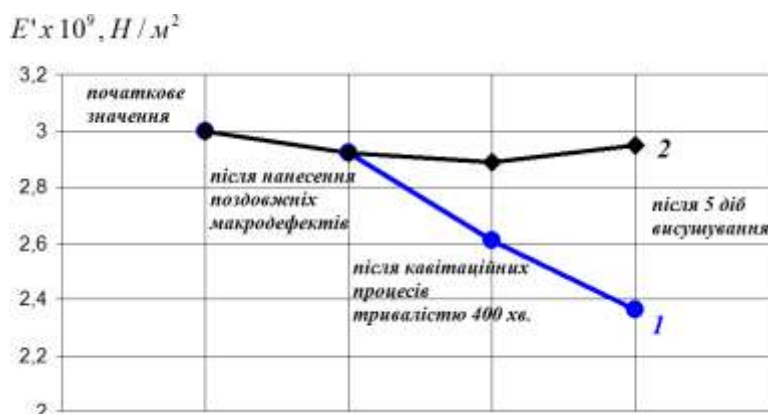


Рис. 3. Зміна величини динамічного модуля пружності E' зразків ПВХ з нанесенням поздовжніх макродефектів і дією на них ультразвукової кавітації в дистильованій воді (1) та в колоїдному розчині графіту (2)

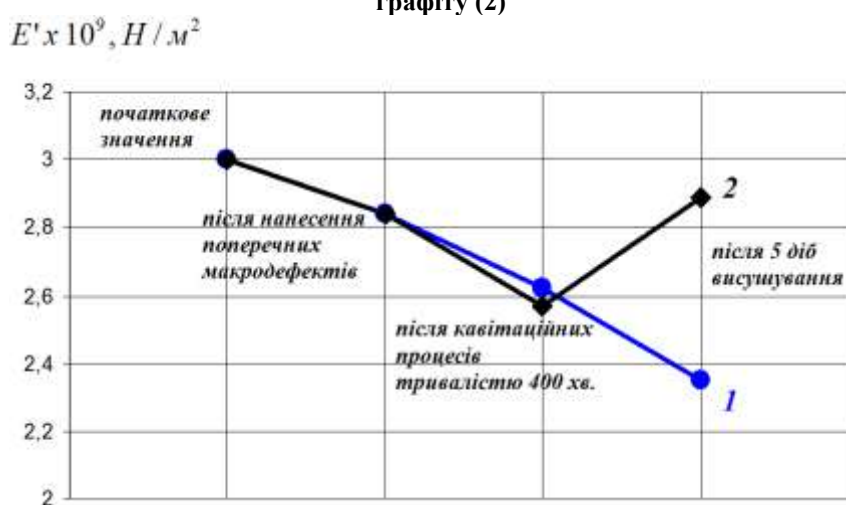


Рис. 4. Зміна величини динамічного модуля пружності E' зразків ПВХ з нанесенням поперечних макродефектів і дією на них ультразвукової кавітації в дистильованій воді (1) та в колоїдному розчині графіту (2)

Для зразків АБС-пластику (рис. 5) результат впливу акустичної ультразвукової кавітації на механічні властивості матеріалу дещо відрізняється від результату зразків ПВХ. Якщо на перших трьох етапах динаміка зміни E' в цілому така, як і для ПВХ, то на четвертому етапі вимірювань АБС пластик повертає своє значення E' до того, яке відповідало пошкодженому зразку.

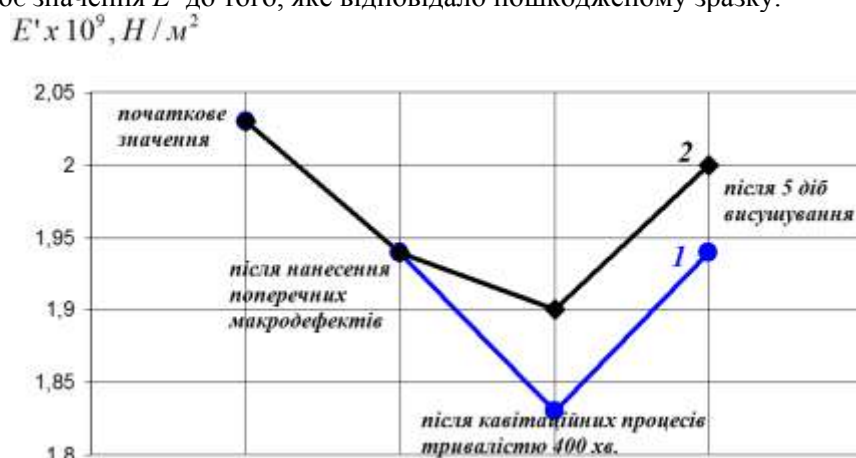


Рис. 5. Зміна величини динамічного модуля пружності E' зразків АБС-пластику з нанесенням поперечних макродефектів і дією на них ультразвукової кавітації в дистильованій воді (1) та в колоїдному розчині графіту (2)

Відсутність деструкції після припинення дії ультразвукової кавітації у досліджуваного зразка АБС-пластику пояснюється тим, що він, на відміну від ПВХ, є ударостійким матеріалом.

На другій фазі дослідження замість дистильованої води як кавітаційне середовище використовувався колоїдний розчин графіту. Всі вимірювання проводилися аналогічно до попередньої серії дослідів. Отримані результати опромінення полімерних зразків у дистильованій воді та в колоїдному розчині графіту дещо відрізняються.

Якщо на перших трьох етапах вимірювань (початкове значення, нанесення пошкоджень та після опромінення) динаміка зміни E' для всіх досліджуваних зразків мала схожий характер, то на останньому етапі вимірювань виявлено значні розбіжності. Для опромінення в колоїдному розчині графіту характерно те, що після п'яти діб висушування полімерного зразка відбувається зростання E' до значень, які перевищують ті значення E' зразків, на які нанесено пошкодження.

Отримані результати дають підстави зробити висновок про те, що частинки графіту під час процесу ультразвукової кавітації проникають у дефектні області полімерного зразка, залишаючись там.

Застосування різних доз ультразвукового випромінювання в режимі кавітації призводить до розширення дефектів (тріщин) на полімерному матеріалі, і водночас надає деяку додаткову енергію частинкам, що в результаті сприяє проникненню наночасток графіту в полімерний матеріал.

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. Кавітаційні процеси в дистильованій воді деструктивно впливають на полімерні матеріали не лише під час самого процесу ультразвукової кавітації, але і вже після його припинення. Величини динамічного модуля пружності E' досліджуваних зразків з часом зменшуються, що вказує не лише на збільшення вже наявних дефектів, а й про утворення нових.

2. При дії ультразвукової кавітації в колоїдному розчині графіту після початкової деструкції спостерігається «заліковування» поверхневих природних і штучних дефектів полімерного матеріалу наночастками графіту, у подальшому покращуючи механічні характеристики зразків. Це означає, що частинки графіту, взаємодіючи з полімером, утворюють нову композицію із зміненим поверхневим шаром.

3. Застосування ультразвукового випромінювання в режимі кавітації призводить до розширення доступу до дефектних структур на поверхні полімерного матеріалу. Водночас надається додаткова енергія наночасткам графіту, яка сприяє проникненню їх в полімерний матеріал. Якщо ультразвукове поле не діє (ультразвукова кавітація), проникнення наночасток графіту в полімерний матеріал практично не спостерігається.

4. Отримані результати дають поштовх для подальших досліджень, використовуючи інші полімери, режими кавітації, різні зовнішні поля та розчини. Відкриваються перспективи створення нових способів поєднання полімерів і нанодисперсних наповнювачів під дією ультразвукового поля в режимі кавітації як спосіб відновлення матеріалів, що перебувають в зонах кавітаційних процесів.

Джерела та література

1. Колупаєв Б. Б. Акустична спектроскопія композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду в області звукових частот / Б. Б. Колупаєв, В. В. Кривцов, Є. В. Малиновський // Акустичний вісник. – 2013–2014. – Т. 16. – №. 2. – С. 3–7.
2. Пирсол И. Кавитация / И. Пирсол. – М. : Мир, 1975. – 95 с.
3. Сиротюк М. Г. Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк. – М. : Наука, 2008. – 271 с.
4. Федоткин И. М. Использование кавитации в технологических процессах / И. М. Федоткин, А. Ф. Немчин. – Киев : Вища шк., 1984. – 68 с.

Кривцов Валентин. Кавитация в коллоидных растворах как метод модификации свойств полимерных материалов. В работе представлены результаты исследования влияния эффекта ультразвуковой кавитации на механические свойства полимерных материалов (ПВХ и АБС-пластик). Влияние кавитационных процессов на полимерные образцы изучали на установке, состоящей из резервуара, частично заполненного рабочей жидкостью (дистиллированная вода или коллоидный раствор графита), и погруженного в неё источника ультразвукового поля. Вязкоупругие свойства полимерных образцов определяли методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно-закрепленного стержня на звуковых частотах. Показано, что

кавитационные процессы в дистиллированной воде и в коллоидном растворе графита по-разному влияют на полимерные материалы и имеют принципиальные различия. Если в дистиллированной воде они носят преимущественно деструктивный характер, то в коллоидном растворе графита наблюдается «залечивания» поверхностных дефектов наночастицами графита с последующим восстановлением механических свойств полимерных образцов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, АБС-пластик, ультразвуковая кавитация, вязкоупругие свойства, резонансные колебания, коллоидный раствор графита.

Krivtsov Valentin. Cavitation in Colloids as Modification Method of Polymer Materials Properties. This paper presents the investigation results of cavitation effect influence under ultrasonic field on mechanical properties of polymer materials. The investigated objects are PVC (polyvinyl chloride) and ABS plastic (acrylonitrile butadiene styrene). To determine samples' viscoelastic properties forced bending oscillation vibrations method with cantilever fitted rod was used. Investigation of cavitation processes influence on polymer samples was implemented with the help of pilot unit that has a basin partly filled with working medium where ultrasonic field source is immersed. It is shown that cavitation processes influence in distilled water on polymer samples has destructive nature. At the same time, under ultrasonic cavitation in graphite colloid after primary destruction, surface defects recovery of graphite nanoparticles with subsequent polymer renovation is observed. It draws us to a conclusion that graphite particles react with polymer making a new composite with modified surface layer.

Key words: polyvinyl chloride, ABS plastic, ultrasonic cavitation, viscoelastic properties, resonant vibration, graphite colloid.

Стаття надійшла до редколегії
24.06.2014 р.