

УДК 535.024:620.168:678.02:678.5.059

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

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

МЕТОДИКА ПРОГНОЗУВАННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАТВЕРДІЛИХ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ, ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇЇ ПАТЕНТУВАННЯ

Описується розроблена методика прогнозування експлуатаційних властивостей затверділих епоксидних полімерів, одержаних на базі епоксидних композицій з використанням ультразвуку, у залежності від параметрів ультразвукової обробки. Наводиться приклад патентування розробленої методики з використанням норм вітчизняного патентного права.

Ключові слова: *методика, прогнозування, властивості, епоксидні композиції, ультразвук, патентування*

Вступ

Незважаючи на існування величезної кількості полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), які розрізняються між собою не тільки складами і властивостями, але й технологією одержання, проблема оптимізації параметрів створення ПКМ з певним, заздалегідь заданим комплексом властивостей, включаючи здійснення направленої фізико-хімічної модифікації існуючих ПКМ для покращання їх експлуатаційних і структурних властивостей, залишається актуальною задачею для фахівців у галузі хімічного машинобудування та комп'ютерного матеріалознавства й до теперішнього часу [1 – 3].

Виготовлення виробів з ПКМ – порівняно складний технологічний цикл, що базується на використанні певних фізико-хімічних закономірностей. В залежності від умов одержання ПКМ змінюються його фізико-механічні властивості. Тому вибір і обґрунтування режимних параметрів процесів одержання ПКМ є актуальним як для конструкторів-технологів, так і для матеріалознавців.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

В останні роки у зв'язку із зростанням обсягів виробництва реактопластичних ПКМ особливого значення набуває розвиток теоретичних основ процесів одержання ПКМ, а також прогнозування їх експлуатаційних властивостей. Це, у свою чергу, висуває підвищені вимоги до існуючих методів модифікації складових компонентів ПКМ, в процесі їх одержання [3 – 4] при одночасному зниженні енергоємності та досягненні ресурсозбереження при їх формуванні.

Будемо розуміти під модифікацією ПКМ, як це прийнято в науково-технічній літературі [4], направлене регулювання їх структури і властивостей, що може здійснюватися як хімічними, так і фізичними або фізико-хімічними методами.

Крім чисто хімічних методів модифікації (таких, як сополімерізація, прививка, зшивка тощо), в процесах одержання полімерів використовують такі фізико-хімічні та фізичні методи, як пластифікація, наповнення, сплавлення двох або більше полімерів, обробка струмами високої частоти, ультразвуком (УЗ), лазерним та радіаційним випромінюванням [4].

Цими методами можна змінювати хімічну будову полімеру, його фізичну (надмолекулярну) структуру, склад та фазову структуру як олігомера, так і полімерного зв'язуючого на його основі – все це приводить до направленої зміни властивостей і структури кінцевого полімеру.

Слід зазначити, що прогнозування і одержання ПКМ з необхідним комплексом властивостей з ряду причин є виключно складною науково-технічною задачею.

По-перше, досі відсутні досить чіткі теоретичні уявлення, що дозволяють направлено одержувати нові ПКМ зі специфічними властивостями, а також прогнозувати режимні параметри їх одержання [1 – 4].

Якщо прослідкувати історію створення полімерних систем, то можна пересвідчитися в тому, що в більшості випадків теоретичні уявлення про властивості полімерів (зокрема, про їх адгезію) з'являлися вже після розробки відповідних (конкретних) матеріалів. Ці теорії і концепції, багато які з яких розглядають окремі питання, безумовно є цікавими і корисними при удосконаленні

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

існуючих та створенні нових полімерних матеріалів, включаючи розроблення процесів та обладнання для їх одержання, а також відповідних методик [1 – 4].

Але жодна з існуючих теорій не є універсальною. Тому доцільно говорити лише про створення науково обґрунтованої системи уявлень, яка охоплює широке коло питань, що відносяться до фізико-хімічної модифікації при одержанні ПКМ [1].

По-друге, оскільки полімер складає основу композиції – її матрицю, то вибір полімеру є першим і вирішальним кроком при одержанні ефективних ПКМ.

По-третє, до складу ПКМ, крім полімеру, входять наповнювачі, зокрема, волокнисті наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, згущувачі, тиксотропні добавки та інші компоненти. Кожна з цих добавок виконує певні функції. При одержанні конкретного ПКМ необхідно чітко уявляти, як ці складові (тобто хімічне модифікування) будуть впливати на властивості кінцевого ПКМ.

Поряд з цим, при одержанні ПКМ із заданим комплексом властивостей в останні роки велике значення приділяють енергоємності процесів, що застосовуються при цьому. Тому при розробці процесів одержання таких ПКМ важливо вибирати ефективні (оптимальні) параметри (режими) їх одержання (і, зокрема, твердіння) із застосуванням фізичної (фізико-хімічної) модифікації та технологічного обладнання, які вимагають найменших енерговитрат, забезпечуючи у той же час високі експлуатаційні властивості ПКМ.

До подібних методів фізичної модифікації відноситься, наприклад, твердіння з використанням ультразвуку (УЗ), обробка струмами високої частоти і ін. [4]. При цьому застосування механічних коливань УЗ-діапазону, або ультразвукових коливань (УЗК), є одним з найбільш перспективних засобів фізичного впливу на рідкі чи тверді компоненти, які використовуються в хімічній технології для інтенсифікації ряду технологічних процесів.

Слід підкреслити, що найбільший інтерес для практичного використання як реактопластичні полімерні композиції, а саме як зв'язуючі, що використовуються для виготовлення, зокрема, волокнистих ПКМ, являють недорогі, високоміцні, звичайно жорсткі в затверділому стані епоксидні полімери (ЕП), одержані на базі рідких епоксидних композицій (ЕК) та епоксидних олігомерів (ЕО).

Широкі можливості при використанні епоксидних матриць по відношенню до інших зв'язуючих, що використовуються в процесах одержання ПКМ, у тому числі на основі армованих волокнистих наповнювачів, відкриваються завдяки їхнім властивостям, а саме: низькій лінійній усадці; відсутності низькомолекулярних речовин твердіння; високій адгезійної міцності; можливості одержання цих ЕЗ у різному фізичному стані – від твердих до низьков'язких, що дозволяє використовувати різні технологічні прийоми; високим електричним характеристикам в широкому діапазоні температур; водо-та хімічній стійкості.

Важливо і те, що ЕО легко хімічно модифікувати різними з'єднаннями для поліпшення властивостей кінцевих композицій. Висока реакційна здатність ЕО дозволяє затверджувати їх різноманітними твердниками. У зв'язку з цим в роботі досліджувались полімерні композиції і зв'язуючі, що широко використовуються в процесах одержання армованих ЕП, основу яких становили саме епоксидні матриці.

Одним із напрямів підвищення експлуатаційних характеристик ПКМ є посилення полімерної, зокрема, епоксидної матриці. Виходячи з 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. Останнє приводить у кінцевому результаті до зростання її неоднорідності, що забезпечує зміцнення у склоподібному

Що стосується, власне, методики прогнозування експлуатаційних властивостей ЕП, одержаних на основі ЕК з використанням УЗ, та особливостей її патентування, то слід зазначити, що останнє, як правило, здійснюється в рамках способів, серед яких слід передусім відзначити два способи [4, 5].

Перший з них відноситься до способів прогнозування властивостей ЕК при їх УЗ-обробці (акустичній кавітації) [4]. УЗ-обробка різних композицій за цим способом проводилася на невзаємопов'язаних параметрах обробки: фіксованих частотах (20 кГц; 21 кГц; 29 кГц), амплітуді (8 мкм), інтенсивності (0—3 Вт/см²; 2—7 Вт/см²), часі (0—40 хв.; 60—120 хв.), температурі (100°C і 120°C).

Прогнозування експлуатаційних і технологічних властивостей ЕК і ЕП здійснювали шляхом вимірювання відповідних значень ЕП і ЕК, одержаних при фіксованих параметрах УЗ-обробки.

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

Досягнуте зміцнення щодо розтягання гранично затверділих полімерних композицій (ЕП) за цим способом склало 11—20%.

Проте спосіб [4] є трудомістким, малодостовірним і витратним при визначенні ефективного співвідношення параметрів УЗ-обробки рідких ЕК, що не дає змогу направлено здійснення та прогнозування експлуатаційних властивостей отримуваних ЕП. Крім того, цей спосіб не забезпечує достатньо високих значень як технологічних властивостей олігомерів, так і фізико-механічних властивостей ЕП на їх основі. До недоліків цього способу також слід віднести як достатньо великий час обробки (60—120 хв.), так і суттєве зростання в'язкості олігомерів після закінчення УЗ-обробки. Другий спосіб прогнозування властивостей ЕП, отриманого на основі твердіння рідкої ЕК, одержаної з використанням УЗ-модифікації, є частиною способу отримання зв'язуючого для ПКМ шляхом змішування епоксидної основи з твердником із наступною УЗ-дією [5]. Ця дія здійснюється при частоті 17—44 кГц (тобто у низькочастотному УЗ-діапазоні), амплітуді 50—120 мкм, інтенсивності 15—30 Вт/см² і температурі 70—90°C протягом 30—45 хв за нормального робочого тиску. При цьому як епоксидну основу використовують епоксидно-діанову смолу ЕД-20, а як аміний твердник — діетилентриамін ДЕТА.

При визначенні ефективних параметрів УЗ-обробки рідких ЕК здійснюють апіорне варіювання досліджуваного параметра УЗ-обробки (до яких, в основному, відносять частоту, амплітуду, інтенсивність, температуру, час, температуру, і робочий тиск УЗ-обробки), як правило, з однаковим шагом, за незмінності інших досліджуваних параметрів УЗ-обробки, і визначають експлуатаційні властивості одержуваних ЕП, отриманих на основі твердіння ЕК, оброблених УЗ.

Прогнозування відповідних експлуатаційних ЕП здійснюють шляхом їх безпосереднього вимірювання. При цьому як експлуатаційні властивості затверділих ЕП вибирають температуру склування, межу міцності при розриві, а також деформацію при розриві.

Проте і спосіб [5] є також трудомістким і витратним при визначенні ефективного співвідношення параметрів УЗ-обробки, що не дає змогу прогнозування властивостей ЕП, одержаних за ефективних параметрів УЗ-модифікації ЕК.

Проте відсутність ефективного діапазону УЗ-обробки для досліджуваної ЕК, а також відсутність оптимального співвідношення для досліджуваних параметрів УЗ-модифікації не дозволяє провести ефективне об'ємне озвучування ЕО з метою максимальної реалізації її фізико-механічних властивостей у кінцевій полімерній композиції.

Це і слугувало орієнтиром при дослідженні та розробленні ефективних режимів УЗ-модифікації ЕК у низькочастотному і середньочастотному ультразвукових діапазонах як за нормального, так і за надлишкового статичного тисків в рамках удосконаленої методики прогнозування експлуатаційних властивостей ЕП, одержаних на основі ЕК з використанням УЗ.

Постановка завдання

В основу досліджень була поставлена задача розроблення удосконаленої методики прогнозування із застосуванням методів експериментально-статистичного моделювання експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, одержаних на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку, та здійснення її патентування, що дасть змогу направлено здійснення та прогнозування експлуатаційних властивостей ЕП при визначенні ефективного співвідношення параметрів УЗ-обробки в рамках патентозахищеної методики.

Об'єкти і методи дослідження

З метою оцінки ефективності УЗ-модифікації були проведені порівняльні експериментальні дослідження ЕК на основі суміші смол ЕД-20 і УП-640, еластичної компоненти УП-599, суміші твердника ізо-МТГФА (ТУ 6-09-3321-73) з прискорювачем твердіння УП-606/2, узяті в певному стехіометричному відношенні, яку затверджували за режимом 70°C/8 год. + 100°C/4 год. + 120°C/2 год.

Для визначення впливу параметрів УЗ-модифікації ЕК за нормального і надлишкового робочого тиску на експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП, тобто ЕП, що не містять дисперсних волокнистих наповнювачів, були проведені експериментальні дослідження згідно із синтезованим *D*-оптимальним планом експерименту для кожної залежної змінної [7].

Це обумовлено тим, що у зв'язку з великою кількістю факторів для полегшення розрахунків при оптимізації параметрів УЗ-модифікації, яка здійснюється в різночастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового робочого тиску, доцільно використовувати саме *D*-оптимальний

план для реалізації експерименту й структуру відповідної апроксимуючої моделі для кожної змінної.

Що стосується іншого аспекту оптимізації параметрів процесів фізичної та хімічної модифікації, то відомо [7], одним із найвдаліших методів розв'язання задачі оптимізації таких процесів з будь-якою кількістю відгуків (Y_i) є використання узагальненого критерію оптимізації Харінгтона і так званої функції бажаності, на базі яких і побудований математичний апарат STAT-SENS [8].

При її побудові вимірювані значення відгуків перетворюють у безрозмірну шкалу бажаності d з інтервалами її зміни від 0 до 1. При цьому значення $d(D) = 0$ відповідає абсолютно неприпустимому значенню відгуку, а $d(D) = 1$ – найбажанішому значенню відгуку. Тому при знаходженні оптимальних значень проводили багатокритеріальну оптимізацію із залученням функції бажаності Харінгтона.

Крім того, при здійсненні пошуку компромісної точки, тобто точки, яка б задовольняла значення всіх технологічних чи експлуатаційних характеристик ПКМ, значення змінних розігрували згідно з нормальним законом розподілу. При цьому найкращі та найгірші значення вихідної змінної Y були вибрані відповідно до апріорної інформації про особливості досліджуваного процесу фізико-хімічного модифікування при одержанні ЕП та про бажані результати експерименту, які можна отримати за даних умов.

Також для досліджуваних математичних моделей визначали такі статистичні характеристики, як сума квадратів помилок SSE , сума квадратів, що пояснює регресію SSR , коефіцієнт кореляції $r_{x,y}$ та коефіцієнт детермінації R^2 , що є квадратом коефіцієнта кореляції $r_{x,y}$.

Методика прогнозування та послідовність її реалізації

Розроблену методику прогнозування експлуатаційних властивостей ЕП, одержаних на основі ЕК з використанням УЗ, реалізують з використанням нижчезазначених дій наступним чином.

1. Проводять вибір змінних значень УЗ-обробки (частота або діапазон частот, амплітуда, інтенсивність УЗ-коливань (УЗК), а також температури, робочого тиску і часу здійснення УЗ-обробки) рідких ЕК шляхом довільного задання змінних значень досліджуваних параметрів УЗ-обробки в межах паспортних характеристик відповідного змінного параметру електротехнологічного УЗ-обладнання (частота, амплітуда, інтенсивність УЗ-коливань), а також знайдених експериментально границь відповідних інтервалів (час, робочий тиск, температура УЗ-обробки).

2. Визначають експлуатаційні властивості ЕП, отримуваних в результаті УЗ-обробки рідких ЕК за даних змінних параметрів, які піддають твердінню. В якості експлуатаційних властивостей ЕП вибирають температуру склування, межу міцності при розриві, а також деформацію при розриві.

3. Здійснюють прогнозування властивостей ЕП, отримуваних в результаті УЗ-обробки рідких ЕК за даних змінних досліджуваних параметрів, за допомогою математичної моделі першого порядку для кожної змінної, яка має такий вигляд:

$$Y_i(X) = m_0 + m_1 \cdot X_1 + m_2 \cdot X_2 + m_3 \cdot X_3 + m_4 \cdot X_4 + m_5 \cdot X_5 + m_6 \cdot X_6, \quad (1)$$

де $X = X_i$ — вхідні параметри (фактори) УЗ-модифікації, що означають відповідно: частоту УЗК — f , кГц (X_1); амплітуду УЗК — A , мкМ (X_2); інтенсивність УЗК — I , Вт/см² (X_3); температуру УЗ-обробки — $T_{уз}$, °С (X_4); час УЗ-обробки — τ , хв (X_5); робочий тиск УЗ-обробки — $P_o = P_{уз}$, МПа (X_6);

$Y_i(X) = Y_i$ — вихідні параметри (експлуатаційні показники), що означають відповідно: σ_p — межу міцності ЕП при розриві, МПа (Y_1); ε_p — деформацію ЕП при розриві, % (Y_2); T_c — температуру склування ЕП, °С (Y_3);

$m_0, m_1, m_2, \dots, m_6$ — постійні коефіцієнти рівняння (1), що підлягають визначенню.

Інтервали варіювання факторів при оптимізації параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового робочого тиску при виготовлення наповнених ЕК приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Інтервали варіювання факторів при здійсненні оптимізації параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за варіювання робочого тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК

Рівень варіювання фактору	Фактори:					
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
<i>низькочастотна УЗ-модифікація</i>						
Верхній	18	6	8	80	20	0,5
Нульовий	16,5	4,5	6	70	17,5	0,3
Нижній	15	3	4	60	15	0,1
<i>середньочастотна УЗ-модифікація</i>						
Верхній	1,5	0,2	30	80	20	0,5
Нульовий	1,25	0,15	25	70	17,5	0,3
Нижній	1,0	0,1	20	60	15	0,1

Для аналізу впливу варіювання параметрів УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК на експлуатаційні властивості затверділих ЕК були проведені експерименти згідно з синтезованим *D*-оптимальним планом (див. табл. 2—3).

Таблиця 2

D-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового робочого тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕП у нормованому вигляді

Номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК		
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °С	τ , хв	P_o , МПа
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
1	-0,333	-0,333	-1	0,5	1	-1
2	1	1	1	-1	-1	1
3	0,3333	0,3333	1	1	-0,2	-1
4	1	-1	0	0	1	-1
5	-0,333	-1	0,5	-1	1	-1
6	-1	-1	-1	1	1	0,5
7	-1	0,3333	1	-0,5	1	-1
8	1	1	-0,5	1	0,2	-0,5

Таблиця 3

Експериментальні дані здійснення УЗ-модифікації в різночастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК при низькочастотній обробці для *D*-оптимального плану в натуральних (реальних) координатах

Номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			спільні параметри низькочастотної і середньочастотної УЗ-модифікації ненаповнених ЕК			експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП (середні значення)		
	f , кГц	A , мкм	I , Вт/см ²	T , °C	τ , хв	P_o , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	16	4	4	75	20	0,1	70	7,8	82
2	18	6	8	60	15	0,5	76	7,5	83
3	17	5	8	80	17	0,1	70	7,9	81
4	18	3	6	70	20	0,1	69	7,8	81
5	16	3	7	60	20	0,1	68	7,8	80
6	15	3	4	80	20	0,4	75	7,5	83
7	15	5	8	65	20	0,1	69	7,7	81
8	18	6	5	80	19	0,3	70	7,6	82

Отримані статистичним методом χ^2 адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації в **низькочастотному** УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, який оцінювався по експлуатаційних характеристиках ЕП, отриманих на основі затверділих ЕК, мають такий вигляд:

$$Y_1 = 0,32135 + 1,0906 \cdot X_1 + 1,4572 \cdot X_2 + 0,3679 \cdot X_3 + 0,1558 \cdot X_4 + 1,5291 \cdot X_5 + 24,662 \cdot X_6; \quad (2)$$

$$Y_2 = 0,411 + 0,156 \cdot X_1 + 0,1141 \cdot X_2 + 0,074 \cdot X_3 + 0,0147 \cdot X_4 + 0,1684 \cdot X_5 - 0,004 \cdot X_6; \quad (3)$$

$$Y_3 = 0,0994421 + 1,36982 \cdot X_1 + 1,8201 \cdot X_2 + 0,33342 \cdot X_3 + 0,1315 \cdot X_4 + 1,9797 \cdot X_5 + 14,183 \cdot X_6. \quad (4)$$

В процесі аналізу залежностей (2)—(4) знайшли, що табличне значення критерію Фішера F_T для рівня значимості $q = 0,1$ і чисел ступенів свободи $f_1 = 5$, $f_2 = 4$ дорівнює $F_T = 4,0506$, а розраховане значення критерію Фішера F_p для кожної моделі (2)—(4), що характеризує вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації у низькочастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, приведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Порівняння експериментальних і розрахованих значень виготовлення ненаповнених ЕК із застосуванням низькочастотної УЗ-обробки за нормального та надлишкового тиску

номер експерименту	експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП					
	σ_p , МПа		ε_p , %		T_c , °C	
	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.
1	70	69,48	7,8	7,71	82	81,40
2	76	75,93	7,5	7,48	83	82,92
3	70	69,69	7,9	7,85	81	80,64
4	69	70,16	7,8	7,98	81	82,33
5	68	66,79	7,8	7,60	80	78,61
6	75	75,11	7,5	7,51	83	83,12
7	69	69,76	7,7	7,82	81	81,87
8	70	70,04	7,6	7,52	82	82,63
Розрахований критерій Фішера F_p	—	5,21001	—	6,3252	—	4,7554
Адекватність моделі (так/ні)	—	так	—	так	—	так

У табл. 5 наведений *D*-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації у середньочастотному

(мегагерцовому) УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового робочого тиску в процесі виготовлення ненаповнених ЕК в нормованому вигляді (в кодованих координатах) і результати експерименту, а у табл. 6 — теж, але в натуральних (реальних) координатах.

Таблиця 5

D-оптимальний план здійснення УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску при виготовленні ненаповнених ЕК у кодованих координатах

Номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації		
	f , МГц	A , мкм	I , Вт/см ²	$T_{УЗ}$, °С	τ , хв	P_o , МПа
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
1	1	-1	-1	-1	1	1
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3	0,2	0	1	0	0,2	0,75
4	-0,2	1	1	-0,5	-0,2	-1
5	-1	1	0	1	-1	0,5
6	0,2	0	0	0,5	1	-1
7	1	-1	1	1	0,2	-1
8	1	1	-0,5	1	0,2	-0,5

Таблиця 6

Експериментальні дані здійснення УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску при виготовленні ненаповнених ЕК при низькочастотній обробці для *D*-оптимального плану в реальних координатах

Номер експерименту	параметри низькочастотної УЗ-модифікації			спільні параметри низькочастотної та середньочастотної УЗ-модифікації			експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП (середні значення)		
	f , МГц	A , мкм	I , Вт/см ²	$T_{УЗ}$, °С	τ , хв	P_o , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °С
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	1,5	0,1	20	60	20	0,5	62	8,4	78
2	1,0	0,1	20	60	15	0,1	61	8,5	76
3	1,3	0,15	30	70	18	0,45	61,5	8,7	77
4	1,2	0,2	30	65	17	0,1	60	8,7	76
5	1,0	0,2	25	80	15	0,4	61	8,6	77
6	1,3	0,15	25	75	20	0,1	61	8,6	76
7	1,5	0,1	30	80	18	0,1	60	8,5	77
8	1,5	0,2	22	80	18	0,3	61,5	8,6	78

Отримані статистичним методом [7, 8] адекватні статистичні математичні моделі, що характеризують вплив варіювання параметрів УЗ-модифікації в середньочастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску при виготовленні ненаповнених ЕК, який оцінювався по експлуатаційних характеристиках ЕП, мають такий вигляд:

$$Y_1 = 0,09941 - 18,89 \cdot X_1 - 9,803 \cdot X_2 + 0,2673 \cdot X_3 + 0,3239 \cdot X_4 + 3,1073 \cdot X_5 + 6,4845 \cdot X_6; \quad (2')$$

$$Y_2 = 0,01241 - 2,744 \cdot X_1 - 0,262 \cdot X_2 + 0,0639 \cdot X_3 + 0,0413 \cdot X_4 + 0,4181 \cdot X_5 + 0,5356 \cdot X_6; \quad (3')$$

$$Y_3 = 1,255 - 13,9712 \cdot X_1 + 2,44143 \cdot X_2 + 0,24896 \cdot X_3 + 0,42281 \cdot X_4 + 3,17953 \cdot X_5 + 6,66732 \cdot X_6. \quad (4')$$

Знайшли, що табличне значення критерію Фішера F_T для рівня значимості $q = 0,1$ і чисел ступенів свободи $f_1 = 5$, $f_2 = 4$ дорівнює $F_T = 4,0506$, а розрахункове значення критерію Фішера F_p для кожної моделі при обробці ненаповнених ЕК у середньочастотному (мегагерцовому) УЗ-діапазоні приведено в таблиці 7.

Таблиця 7

Порівняння експериментальних та розрахованих значень виготовлення ненаповнених ЕК із застосуванням середньочастотної УЗ-обробки за нормального і надлишкового тиску

номер експерименту	експлуатаційні властивості ненаповнених ЕП					
	σ_p , МПа		ε_p , %		T_c , °C	
	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.	експерим.	модельн.
1	62	60,84	8,4	8,24	78	76,55
2	61	52,16	8,5	7,31	76	64,98
3	61,5	63,50	8,7	8,96	77	79,50
4	60	57,90	8,7	8,41	76	73,39
5	61	60,94	8,6	8,59	77	76,92
6	61	67,73	8,6	9,50	76	84,39
7	60	61,18	8,5	8,65	77	78,47
8	61,5	62,00	8,6	8,52	78	77,99
Розрахований критерій Фішера F_p	—	6,95001	—	9,54	—	11,458
Адекватність моделі (так/ні)	—	так	—	так	—	Так

З аналізу табл. 4 і 7 видно добре співпадання експериментальних та розрахованих (модельних) значень експлуатаційних властивостей затверділих ненаповнених ЕК, виготовлених з застосуванням УЗ-модифікації у різночастотному УЗ-діапазоні за нормального і надлишкового тиску.

Найкращі та найгірші значення вихідної змінної Y при проведенні багатокритеріальної оптимізації параметрів УЗ-модифікації в низькочастотному й середньочастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску в процесі приготування ненаповнених ЕК із залученням функції бажаності Харінгтона становлять:

Відгук:	Найкраще значення:	Найгірше значення:
Y_1	75	60
Y_2	8	7,5
Y_3	80	85

Точка оптимуму, отримана для функції бажаності $d(D) = 0,97643$ при кількості обчислень її значень, що становить 477303, досягається за таких значень вхідних факторів УЗ-модифікації: $X_1 (f_{yz}) = 18$ (кГц)/1,4 (МГц); $X_2 (A) = 6$ (мкм); $X_3 (I) = 8$ (Вт/см²); $X_4 (T_c) = 80$ (°C); $X_5 (\tau) = 20$ (хв); $X_6 (P_o) = 0,5$ (МПа).

Значення вхідних експлуатаційних показників ненаповнених ЕП, виготовлених із застосуванням УЗ-модифікації, у знайдений точці оптимуму становлять: $Y_1 (\sigma_p) = 86,69$ (МПа); $Y_2 (\varepsilon_p) = 8,60$ (%); $Y_3 (T_c) = 85,45$ (°C).

Отримані результати задовільно узгоджується з наявними експериментальними даними, згідно яких зміна міцності ЕП, на базі яких, зокрема, формуються муфти, що термоусаджуються, в залежності від часу озвучування (τ) носять екстремальний характер із максимумом в інтервалі значень часу озвучування $\tau = 15—20$ хв при температурі T_{yz} від 60 до 80 °C при надлишковому тиску $P_o = 0,4—0,5$ МПа.

Знайшли, що найбільше зміцнення ЕП, виготовлених на базі ненаповнених ЕК, дає одночасне озвучування в низькочастотному й середньочастотному діапазонах у присутності надлишкового тиску. Перше здійснюється на частоті f_{yz} від 15 до 18 кГц при амплітуді озвучування A від 3 до 6 мкм і інтенсивності I від 4 до 8 Вт/см², друге — при частоті від 1 до 1,5 МГц, амплітуді від 0,1 до 0,2 мкм і інтенсивності I від 20 до 30 Вт/см². При цьому досліджено, що відхилення від зазначених параметрів УЗ-модифікації призводить до зниження міцності ЕП.

Крім того, додаткові дослідження з впливу режиму твердіння на фізико-механічні

характеристики після УЗ-обробки смоляної частини ненаповненої ЕК показали, що для таких ЕК, на відміну традиційного режиму ($70 \text{ }^{\circ}\text{C}/8 \text{ год.} + 100 \text{ }^{\circ}\text{C}/4 \text{ год.} + 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/2 \text{ год.}$), цілком прийнятним є прискорений режим твердіння, як-от $120 \text{ }^{\circ}\text{C}/4 \text{ год.}$ Також встановлено, що спільне проведення УЗ-обробки за надлишкового тиску дозволяє зменшити і цей час, а саме проводити твердіння за прискореним режимом $120 \text{ }^{\circ}\text{C}/3,5 \text{ год.}$

Перевагою застосування проведених досліджень є як скорочення часу на фізичну модифікацію ЕК при збільшенні міцності і температури склування, так і зберігання еластичності (деформації при розриві) ЕП у порівнянні з ЕП, отриманими за традиційними технологіями.

Це досягається як комбінацією вмісту інгредієнтів ЕК, так і УЗ-модифікацією її окремих інгредієнтів при надлишковому тиску. У результаті цього усуваються, зокрема, обмеження щодо кліматичних зон і сезонів використання вищезазначених епоксидних ремонтних муфт, що термоусаджуються, для їхнього цільового використання.

Ще одним позитивним моментом застосування УЗ-обробки смоляної частини ЕК у розчинному стані є зменшення часу твердіння термореактивного зв'язуючого в 2—3,5 рази при одночасному підвищенні експлуатаційних і технологічних характеристик ЕП. Це дозволяє також оптимізувати технологічні параметри виготовлення цих виробів, зменшити енерговитрати та підвищити продуктивність праці, зокрема, при використанні муфто-клеєвих технологій ремонту поліетиленових труб.

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

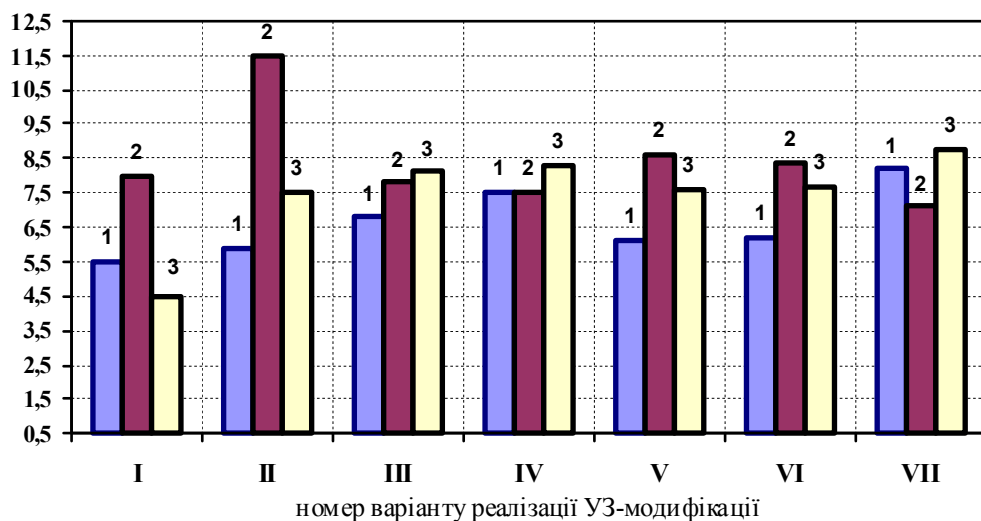


Рис. 1. Середні значення внеску за варіантами (I–VII) УЗ-обробки рідинних ненаповнених ЕК у різночастотних УЗ-діапазонах за варіації статичного тиску у підвищення міцнісних та експлуатаційних характеристик затверділих ЕП на їх основі, що мають температуру склування в діапазоні $(50 - 100) \text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 – $\sigma_p \cdot 0,1$, МПа; 2 – ε_p , %; 3 – $T_c \cdot 0,1$, $^{\circ}\text{C}$; I – базова ЕК за способом [9]; II – вихідна ЕК, що 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.

Таким чином, проведені дослідження дають підставу стверджувати, що використання ©О.Є.Колосов, В.І.Сівецький, О.С.Сахаров, О.П.Колосова, Д.Е.Сідоров

фізичної модифікації у вигляді об'ємного УЗ-впливу у різночастотному УЗ-діапазоні за варіації робочого тиску, поряд із хімічною модифікацією, відкриває нові можливості для спрямованого регулювання властивостей ЕК, а також експлуатаційних характеристик ЕП, одержуваних на їх основі.

Особливості патентування розробленої методики прогнозування

Нижче наведена формула корисної моделі, що відтворює особливості патентування розробленої методики прогнозування експлуатаційних властивостей затверділих ЕП, одержаних на основі ЕК з використанням УЗ відповідно до [10, 11]. Очевидно, що на розроблену методику, відповідно до чинного патентного законодавства, можна отримати охоронний документ (патент на корисну модель чи винахід) тільки як на спосіб (метод), що передбачає проведення певної послідовності дій.

Формула винаходу (корисної моделі)

Спосіб прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, одержаних на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку, що використовуються при виготовленні армованих полімерних композиційних матеріалів, який включає визначення ефективних значень досліджуваних змінних параметрів ультразвукової обробки, в якості яких вибирають частоту у низькочастотному ультразвуковому діапазоні, амплітуду, інтенсивність ультразвукових коливань, робочий тиск, а також температуру і час здійснення ультразвукової обробки рідких епоксидних композицій, шляхом задання змінних значень досліджуваних параметрів ультразвукової обробки і наступне визначення експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів у вигляді затверділих епоксидних композицій, які у рідкому стані піддають ультразвуковій обробці за змінних параметрів ультразвукової обробки, причому як експлуатаційні властивості епоксидних полімерів вибирають температуру склування, межу міцності при розриві, а також деформацію при розриві, який відрізняється тим, що, задання змінних значень параметрів ультразвукової обробки проводять довільно, причому у різночастотному ультразвуковому діапазоні, наприклад, як у низькочастотному, так і середньочастотному, або одночасно у низькочастотному і середньочастотному діапазонах, при варіації робочого тиску, наприклад, як за нормального, так за і підвищеного статичного тиску, при цьому прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, одержаних на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку, здійснюють за допомогою математичної моделі першого порядку для кожного змінного параметру ультразвукової обробки у вигляді рівняння

$$Y_i(X_i) = m_0 + m_1 \cdot X_1 + m_2 \cdot X_2 + m_3 \cdot X_3 + m_4 \cdot X_4 + m_5 \cdot X_5 + m_6 \cdot X_6$$

де X_i — вхідні змінні параметри ультразвукової обробки, або фактори, що означають відповідно

X_1 — частоту ультразвукових коливань, f , кГц,

X_2 — амплітуду ультразвукових коливань A , мкм,

X_3 — інтенсивність ультразвукових коливань I , Вт/см²,

X_4 — температуру ультразвукової обробки, $T_{УЗ}$, °С,

X_5 — час ультразвукової обробки, τ , хв,

X_6 — робочий тиск ультразвукової обробки $P_{УЗ}$, МПа,

Y_i — вихідні параметри, що означають наступні експлуатаційні властивості епоксидних полімерів, отримуваних на основі епоксидних композицій

Y_1 — межу міцності при розриві епоксидних полімерів, σ_P , МПа,

Y_2 — деформацію при розриві епоксидних полімерів, ε_P , %,

Y_3 — температуру склування епоксидних полімерів, T_c , °С,

а $m_0, m_1, m_2, \dots, m_6$ — постійні коефіцієнти рівняння, що підлягають визначенню.

Можливо також отримати охоронний документ на розроблену методику в рамках авторського права. Проте, як показує практика, найбільш доцільно отримувати комплексну охорону на розроблену методику одночасно в рамках як патентного, так і авторського права.

Більш детальну інформацію щодо особливостей і технології патентування подібних методик як в Україні, так і в Російській Федерації та Білорусі, можна отримати за запитом a-kolosov@ukr.net; 067-446-41-12.

Висновки

1. Розроблена методика прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, одержаних на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку, та наведений приклад її патентування з використанням норм вітчизняного патентного права.

2. Знайдений експериментально-статистичним шляхом оптимум значень вихідних змінних, а також отримані математичні залежності вкупі з відповідною методикою дозволяють прогнозувати

параметри здійснення фізико-хімічної модифікації ЕК, призначених для приготування ЕП, які термоусаджуються. Це відкриває можливості для оптимізації розроблених режимів на серійному обладнанні в промислових умовах, а також дозволяє рекомендувати розроблені технологічні засади фізико-хімічної модифікації ненаповнених ЕК як надійний засіб спрямованого регулювання їх складу і створення на їх основі ПКМ з наперед заданими властивостями.

1. Липатов Ю. С. Структура и прочность полимеров / Липатов Ю. С. — М. Химия, 1980. — 259 с.
2. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал. Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
3. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. — М.: Химия, 1995. — 528 с.
4. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. — С. 148—152.
5. А. с. 1574612 СССР, МКИ³ C08L63/00, C08J3/28. 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.
6. Колосов О.Є., Теліцина Н.Є. Дослідження процесів формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізичної і хімічної модифікації. Повідомлення 3. Оптимізація параметрів ультразвукової модифікації ненаповнених епоксидних композицій при формуванні виробів, що термоусаджуються, у різночастотному діапазоні за нормального і надлишкового тисків//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2005. — №3. — С. 22—30.
7. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. — М.: Химия, 1972. — 200 с.
8. Статюха Г.О., Петрань А.Г. Розробка комп'ютерної системи підготовки та обробки даних у межах застосування експериментально-статистичної методології для хіміко-технологічних систем//Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2000. — №1. — С. 100—106.
9. Деклар. пат. на винах. 10299 Україна, МПК (2006) B29C61/08. Спосіб одержання виробів з термоусадкою / Білошенко В. О., Строганов В. Ф., Шелудченко В. І. — №95062843; заявл. 19.06.1995; опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4.
10. Пат. на кор. мод. 48179 Україна, МПК (2009) C08L63/00. Спосіб прогнозування експлуатаційних властивостей епоксидних полімерів, отриманих на основі епоксидних композицій з використанням ультразвуку / Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сахаров О.С., Колосова О.П. та ін. - №u200909332; заявл. 11.09.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. №5.
11. Колосов О.Є. Обґрунтування процесів та обладнання для одержання виробів з композицій епоксиполімерів ультразвуковою модифікацією: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. докт. техн. наук: спец. 05.17.08 «Процеси та обладнання хімічної технології» / О.Є. Колосов. — К., 2010. — 36 с.