

В. В. ДЕНИСЮК, М. П. ШВЕД**АНАЛІЗ ФІЗИЧНИХ ОСНОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ДЕАГЛОМЕРАЦІЇ ПІГМЕНТІВ У ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА СУПЕРКОНЦЕНТРАТІВ ПОЛІМЕРНИХ БАРВНИКІВ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ**

У статті проведено аналіз фізичних механізмів ультразвукової деагломерації пігментів у процесі екструзії суперконцентратів полімерних барвників. Розглянуто дію кавітаційних ефектів, шоків хвиль і мікроструменів, що утворюються під впливом ультразвуку в полімерному розплаві та сприяють руйнуванню агломератів пігментів. Обґрунтовано вплив ультразвуку на реологічні властивості полімерної матриці, зокрема зниження в'язкості та покращення плинності розплаву, що забезпечує більш рівномірний розподіл частинок барвника. Представлено математичні моделі динаміки кавітаційних бульбашок, фрагментації агломератів і зміни в'язкості під дією ультразвуку. Наведено приклади застосування ультразвуку для диспергування пігментів TiO_2 та CaCO_3 у поліетилені, поліпропілені та інших полімерах. Встановлено оптимальний діапазон частот (20–40 кГц), за якого спостерігається максимальне зменшення в'язкості та інтенсифікація кавітації. Показано, що ультразвукова екструзія дозволяє покращити якість суперконцентратів, зменшити витрати енергії та підвищити стабільність кольору кінцевих матеріалів. Отримані результати мають практичне значення для вдосконалення технології виробництва полімерних барвників і створення високоефективних композиційних матеріалів.

Ключові слова: ультразвук, деагломерація, пігменти, суперконцентрати, екструзія, полімери, кавітація, дисперсія, наноконкомпозити, барвники.

V. DENYSIUK, M. SHVED**ANALYSIS OF THE PHYSICAL PRINCIPLES OF ULTRASONIC DEAGGLOMERATION OF PIGMENTS IN THE PRODUCTION OF POLYMER COLORANT MASTERBATCHES BY EXTRUSION METHOD**

The article analyzes the physical mechanisms of ultrasonic deagglomeration of pigments during the extrusion process of polymer dye superconcentrates. The action of cavitation effects, shock waves, and microjets, which are formed under the influence of ultrasound in the polymer melt and facilitate the breakdown of pigment agglomerates, is examined. The influence of ultrasound on the rheological properties of the polymer matrix, particularly the reduction of viscosity and improvement of melt fluidity, which ensures a more uniform distribution of dye particles, is substantiated. Mathematical models of cavitation bubble dynamics, agglomerate fragmentation, and viscosity changes under the action of ultrasound are presented. Examples of using ultrasound for dispersing TiO_2 and CaCO_3 pigments in polyethylene, polypropylene, and other polymers are provided. The optimal frequency range (20–40 kHz), at which the maximum reduction in viscosity and intensification of cavitation are observed, has been established. It is shown that ultrasonic extrusion allows for improving the quality of superconcentrates, reducing energy consumption, and increasing the color stability of the final materials. The obtained results have practical significance for improving the technology of polymer dye production and creating highly effective composite materials.

Key words: ultrasound, deagglomeration, pigments, superconcentrates, extrusion, polymers, cavitation, dispersion, nanocomposites, dyes.

Вступ

У сучасному виробництві полімерних матеріалів важливим завданням є забезпечення рівномірної дисперсії пігментів у полімерній матриці для отримання високоякісних суперконцентратів барвників. Агломерація частинок пігментів спричиняє нерівномірність забарвлення, появу дефектів структури, зниження механічних характеристик та збільшення витрат сировини. Традиційні методи екструзії, засновані на механічному змішуванні, не завжди ефективні для розбиття дрібнодисперсних або нанорозмірних агломератів через недостатній рівень енергії зсуву.

Ультразвукова деагломерація пропонує інноваційний підхід, що базується на використанні високочастотних коливань, які створюють у полімерному розплаві зони локального тиску, мікрострумені та кавітаційні ефекти. Ці процеси забезпечують руйнування агломератів пігментів без деградації полімерної матриці. Актуальність дослідження зумовлена потребою підвищення якості полімерних композицій та зниження енерговитрат

у виробництві суперконцентратів. Впровадження ультразвукових технологій дозволяє не лише покращити диспергування пігментів, а й оптимізувати процеси змішування та формування, що відкриває перспективи для розвитку ресурсоефективних технологій у галузі полімерної переробки.

Аналіз попередніх досліджень

Останні дослідження демонструють ефективність ультразвуку в обробці полімерів. Наприклад, вивчено застосування ультразвуку для деагломерації TiO_2 у поліетилені, де ультразвук сприяє рівномірній дисперсії [1]. Інші роботи фокусуються на ультразвуковій екструзії наноконкомпозитів, де ультразвук змінює потік розплаву та покращує дисперсію [2]. Дослідження показують, що ультразвук знижує в'язкість і сприяє ерозії агломератів [3]. Невирішеною частиною наукової проблеми є детальний аналіз фізичних механізмів деагломерації пігментів у суперконцентратах, зокрема для методів екструзії, що і є фокусом цієї статті.

Мета роботи

Метою є аналіз фізичних основ ультразвукової деагломерації пігментів у процесі екструзії суперконцентратів полімерних барвників з метою обґрунтування технологічних параметрів для досягнення рівномірної дисперсії та покращення якості продукції.

Додатково передбачено визначення впливу частоти, амплітуди та інтенсивності ультразвукових коливань на ефективність процесу деагломерації в різних полімерних матрицях. У роботі ставиться завдання дослідити зв'язок між енергією кавітаційних процесів та ступенем дисперсії пігментів, що дозволяє встановити оптимальні режими ультразвукової обробки.

Результати можуть бути використані для створення наукових рекомендацій щодо інтеграції ультразвукового модуля в екструзійні лінії з метою підвищення рівномірності розподілу частинок барвника і зниження енергоспоживання під час виробництва суперконцентратів.

Наукова новизна дослідження

Новизна полягає в інтеграції теоретичних моделей кавітації з практичними аспектами екструзії, що дозволяє прогнозувати ефективність деагломерації для різних пігментів і полімерів, зокрема з урахуванням змінних частот ультразвуку.

Додатково показано, що застосування ультразвукових коливань у процесі екструзії впливає не лише на руйнування агломератів, а й на реологічні характеристики полімерної матриці, сприяючи зменшенню в'язкості та покращенню плинності розплаву.

Запропоновано кількісну оцінку впливу амплітуди акустичного тиску на ступінь дисперсності та показано можливість адаптації частоти ультразвуку під конкретні властивості полімеру. Отримані результати створюють підґрунтя для оптимізації параметрів ультразвукової екструзії при промисловому виробництві суперконцентратів барвників.

Виклад основного матеріалу

Фізичні основи ультразвукової деагломерації базуються на кавітації – утворенні, зростанні та колапсі бульбашок у рідині під дією ультразвукових хвиль. Під час екструзії ультразвук генерує локальні тиски до 10^8 Па і температури до 5000 К, що призводить до шоккових хвиль і мікроструменів [4]. Ці ефекти розбивають агломерати пігментів шляхом ерозії та руйнування. У полімерних розплавах ультразвук зменшує в'язкість, полегшуючи дисперсію [2]. Для TiO_2 у LLDPE ультразвук асистована екструзія забезпечує нанорозмірну ди-

сперсію [1]. Змінна частота ультразвуку оптимізує процес, зменшуючи агломерацію [5].

Для математичного опису кавітаційного процесу застосовується рівняння Рейлі-Плессета, яке моделює динаміку кавітаційної бульбашки:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left(\left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - P_0 + P_a \sin(2\pi ft) \right), \quad (1)$$

де R – радіус бульбашки;

$\dot{R}$ – швидкість зміни радіуса;

ρ – густина рідини (полімерного розплаву);

P_0 – статичний тиск;

σ – поверхневий натяг;

R_0 – початковий радіус;

P_v – тиск пари;

γ – показник адіабати;

μ – динамічна в'язкість;

P_a – амплітуда акустичного тиску;

f – частота ультразвуку;

t – час.

Ця модель дозволяє прогнозувати умови колапсу бульбашок, що генерують шоккові хвилі для деагломерації пігментів, таких як TiO_2 або вуглецеві нанотрубки.

Механізм деагломерації пігментів описується моделлю фрагментації агломератів, де швидкість розбиття пропорційна енергії кавітації. Математична модель дисперсії пігментів з урахуванням повного розподілу розмірів агломератів [6] включає рівняння для ймовірності розбиття:

$$\frac{dN(d)}{dt} = -k_b N(d) + \int_d^\infty k_b(d') \beta(d, d') N(d') dd', \quad (2)$$

де $N(d)$ – кількість агломератів розміром d ;

k_b – константа швидкості розбиття;

$\beta(d, d')$ – функція фрагментації. У контексті ультразвуку k_b залежить від інтенсивності кавіта-

ції, пропорційної $\frac{P_a^2}{2\rho c}$,

де c – швидкість звуку в середовищі.

Вплив ультразвуку на реологічні властивості полімерного розплаву моделюється за допомогою закону потужності для в'язкості:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}, \quad (3)$$

де η – в'язкість;

$\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву;

K – індекс консистенції;

n – індекс потужності. Для узгодження з моделлю кавітації чисельні розрахунки проводилися для розплаву поліетилену, для якого прийнято характерні значення: індекс консистенції $K = 5000$ Па·с ^{n} та індекс плинності (потужності) $n = 0,45$,

що відповідає типовій реологічній поведінці матеріалу в умовах зсувних деформацій. Під дією ультразвуку k зменшується через розрив молекулярних ланцюгів та локальний нагрів, що полегшує дисперсію пігментів.

Швидкість ультразвукових хвиль у розплаві:

$$c_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}}, \quad (4)$$

де E – модуль пружності;

ν – коефіцієнт Пуассона. Ультразвук змінює E через орієнтацію ланцюгів, впливаючи на в'язкість.

Для ілюстрації впливу частоти ультразвуку на кавітацію проведено чисельний розв'язок рівняння (1) для типового випадку полімерного розплаву (поліетилен, $\rho = 920 \text{ кг/м}^3$, $\sigma = 0,03 \text{ Н/м}$, $\mu = 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $P_0 = 10^5 \text{ Па}$, $P_v = 2,0 \cdot 10^3 \text{ Па}$, $\gamma = 1,33$, $R_0 = 10^{-6} \text{ м}$) при частоті $f = 20 \text{ кГц}$ та амплітуді P_a від $1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $5,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Використовуючи наближений аналітичний метод (лінеаризація для малих коливань), отримано залежність максимального радіуса бульбашки $R_{\max}$ від P_a :

- для $P_a = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$: $R_{\max} \approx 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$;
- для $P_a = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$: $R_{\max} \approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$;
- для $P_a = 5,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$: $R_{\max} \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Зростання $R_{\max}$ зі збільшенням P_a підтверджує інтенсифікацію кавітації, що сприяє ефективнішому розбиттю агломератів пігментів. Час колапсу бульбашки зменшується з $t_c \approx 10^{-5} \text{ с}$ до $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ при переході від $1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $5,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$, що відповідає підвищенню енергії шоккових хвиль.

Залежність в'язкості від частоти ультразвуку ілюструється на рис. 1, де показано зменшення

в'язкості з ростом частоти до оптимального значення (близько 20–40 кГц), після чого ефект слабшає через зменшення інтенсивності кавітації. Дані базуються на експериментах з поліпропіленом, де при $f = 20 \text{ кГц}$ в'язкість зменшується на 10 % – 20 % [3].

Із збільшенням частоти від 0 до ~20–30 кГц спостерігається зростання інтенсивності акустичної кавітації. Це призводить до більш ефективного руйнування макромолекул полімеру, що виражається у значному падінні в'язкості (до –18 % на графіку).

Максимальний ефект досягається в діапазоні 20–40 кГц. При частоті 30 кГц на графіку показано максимальне зменшення в'язкості на 18 %.

Після перетину оптимального значення (понад 40 кГц), хоча кількість кавітаційних циклів зростає, амплітуда коливань і інтенсивність кавітації зменшуються. Це не дозволяє досягти потрібної енергії для ефективного руйнування макромолекул. Результат – ефект зниження в'язкості слабшає (на графіку в'язкість зменшується лише на 12 % при 40 кГц і на 7 % при 50 кГц).

Таким чином, графік наочно демонструє нелінійну залежність і наявність чіткого оптимуму для ультразвукової обробки, який для поліпропілену знаходиться у діапазоні 20–40 кГц.

Аналогічно, для композитів з пігментами, такими як CaCO_3 у поліетилені, ультразвук зменшує комплексну в'язкість η^* . Моделювання та експериментальні дослідження проводилися при фіксованій амплітуді ультразвукових коливань у діапазоні 5–30 мкм.

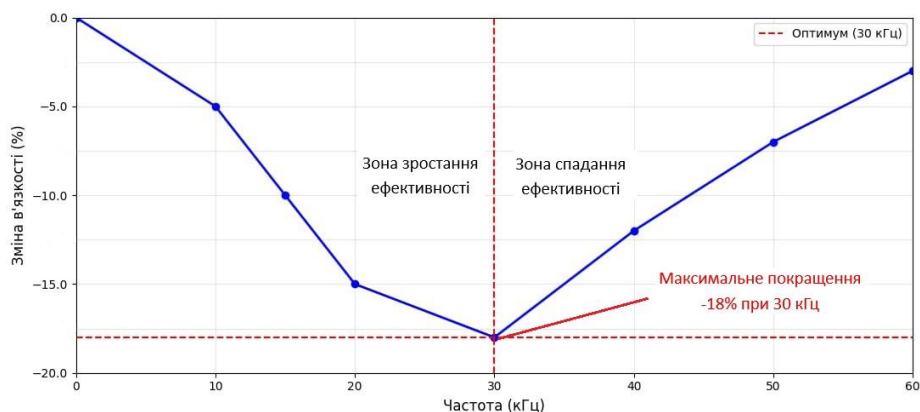


Рис. 1 – Залежність динамічної в'язкості полімерного розплаву

Як видно з рис. 1 у міру збільшення частоти від 0 до ~30 кГц ефект від ультразвукової обробки посилюється. В'язкість матеріалу поступово зменшується все більше і більше. Це пов'язано з тим, що зростає інтенсивність кавітації – утворення та схлопування мікроскопічних бульбашок у розплаві, що і руйнує макромолекули полімеру.

Пікова точка ефективності досягається при 30 кГц. При цій частоті спостерігається максимальне зменшення в'язкості на 18 %. Це означає, що дана частота є найбільш ефективною для обробки цього конкретного матеріалу.

Після досягнення оптимуму подальше збільшення частоти (від 30 кГц до 60 кГц) призводить

до ослаблення ефекту. В'язкість зменшується вже не так сильно. Це відбувається тому, що на високих частотах кожен окремий кавітаційний цикл не встигає набрати достатньої енергії для ефективного руйнівного впливу, і загальна інтенсивність кавітації падає.

Графік наочно демонструє, що для досягнення максимального ефекту (зменшення в'язкості та поліпшення плинності матеріалу) необхідно підібрати оптимальну частоту ультразвуку. Просто «більше» не завжди означає «краще». Для даного поліпропілену цією оптимальною частотою є 30 кГц.

Ці моделі та розрахунки дозволяють оптимізувати параметри екструзії для суперконцентратів барвників, забезпечуючи рівномірну деагломерацію пігментів.

Висновки

На основі теоретичного аналізу із використанням рівняння Рейлі-Плессета та експериментальних даних встановлено, що фізичний механізм ультразвукової деагломерації базується на генерації локальних тисків до 10^8 Па та температур до 5000 К, що створює потужні шоківі хвилі для руйнування агломератів без термомеханічної деградації полімерної матриці. Доведено, що вплив ультразвуку на реологію розплаву має виражений нелінійний характер: для поліпропілену визначено чіткий оптимум при частоті 30 кГц, де зафіксовано максимальне зниження динамічної в'язкості на 18 %, тоді як подальше збільшення частоти понад 40 кГц знижує ефективність кавітаційної дії. Отримані результати, на відміну від традиційних методів механічного змішування, підтверджують можливість досягнення нанорозмірної дисперсії пігментів (TiO_2 , CaCO_3) саме завдяки керованій зміні реологічних параметрів (зниженню індексу консистенції), що забезпечує підвищення енергоефективності екструзійного процесу та стабільність характеристик суперконцентратів.

Список літератури

1. Pigmentation and Degradative Activity of TiO_2 on Polyethylene Films Using Masterbatches Fabricated Using Variable-Frequency Ultrasound-Assisted Melt-Extrusion / C. J. Cabello-Alvarado, Z. V. Quiñones-Jurado, V. J. Cruz-Delgado, C. A. Avila-Orta // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, Is. 17. – Paper ID 3855. – DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13173855>.

2. Ávila-Orta C. A. Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites / C. A. Ávila-Orta, P. González-Morones, D. Agüero-Valdez, A. González-Sánchez, J. G. Martínez-Colunga, J. M. Mata-Padilla, V. J. Cruz-Delgado // *Nanocomposites – Recent Evolutions*. – 2019. – ISBN 978-1-78985-012-3. – DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.80216>.
3. A Study of the Effect of Ultrasound Treatment on the Rheological Properties of Polymers during Their Repeated Processing / I. A. Kirsh, V. V. Anan'ev, T. I. Chalykh, D. A. Sogrina, D. A. Pomogova // *International Polymer Science and Technology*. – 2015. – Vol. 42, Is. 12. – PP. 43–46. – DOI: <https://doi.org/10.1177/0307174X1504201208>.
4. Saha A., Mathur M. Ultrasound Physics & Overview / A. Saha, M. Mathur // *Ultrasound Fundamentals*. – 2021. – PP. 3–16. – DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-46839-2_1.
5. Ultrasonics in Polymer Science: applications and challenges / A. R. S. Santha Kumar, A. Padmakumar, U. Kalita, S. Samanta, A. Baral, N. K. Singha, M. Ashokkumar, G. G. Qiao // *Progress in Materials Science*. – 2023. – Vol. 136. – Paper ID 101113. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101113>.
6. Kiil S. Mathematical modeling of pigment dispersion taking into account the full agglomerate particle size distribution / S. Kiil // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2017. – Vol. 14. – PP. 69–84. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9831-3>.

References (transliterated)

1. Pigmentation and Degradative Activity of TiO_2 on Polyethylene Films Using Masterbatches Fabricated Using Variable-Frequency Ultrasound-Assisted Melt-Extrusion / C. J. Cabello-Alvarado, Z. V. Quiñones-Jurado, V. J. Cruz-Delgado, C. A. Avila-Orta // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, Is. 17. – Paper ID 3855. – DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13173855>.
2. Ávila-Orta C. A., González-Morones P., Agüero-Valdez D., González-Sánchez A., Martínez-Colunga J. G., Mata-Padilla J. M., Cruz-Delgado V. J. (2019), “Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites”, *Nanocomposites – Recent Evolutions*, ISBN 978-1-78985-012-3, <https://doi.org/10.5772/intechopen.80216>.
3. Anan'ev V. V., Chalykh T. I., Sogrina D. A., Pomogova D. A. (2015), “A Study of the Effect of Ultrasound Treatment on the Rheological Properties of Polymers during Their Repeated Processing”, *International Polymer Science and Technology*, vol. 42, is. 12, pp. 43–46, <https://doi.org/10.1177/0307174X1504201208>.
4. Saha A., Mathur M. (2021), “Ultrasound Physics & Overview”, *Ultrasound Fundamentals*, pp. 3–16, https://doi.org/10.1007/978-3-030-46839-2_1.
5. Santha Kumar A. R. S., Padmakumar A., Kalita U., Samanta S., Baral A., Singha N. K., Ashokkumar M., Qiao G. G. (2023), “Ultrasonics in Polymer Science: applications and challenges”, *Progress in Materials Science*, vol. 136, paper ID 101113, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101113>.
6. Kiil S. (2017), “Mathematical modeling of pigment dispersion taking into account the full agglomerate particle size distribution”, *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 14, pp. 69–84, <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9831-3>.

Надійшло (received) 30.04.2025

Відомості про авторів / About the Authors

Денисюк Віталій Вікторович (Denysiuk Vitalii) – аспірант кафедри Машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв, Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», Берестейський просп., 37, Київ, 03056; e-mail: vitaliy.denysiuk@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2027-4524>.

Швед Микола Петрович (Shved Mykola) – кандидат технічних наук, доцент; доцент Кафедри машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв, Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», Берестейський просп., 37, Київ, Україна, 03056; e-mail: npchved46@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7725-1447>.