



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70005** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
B29C 43/02 (2006.01)
B29C 47/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

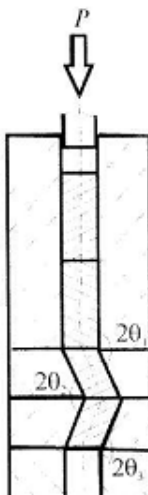
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 12845	(72) Винахідник(и): Білошенко Віктор Олександрович (UA), Возняк Андрій Васильович (UA), Возняк Юрій Васильович (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.11.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.05.2012	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.О. ГАЛКІНА НАН УКРАЇНИ, вул. Р. Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2012, Бюл.№ 10	

(54) ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ ЗМІЦНЕНИХ ПРУТКОВИХ ВИРОБІВ З АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

(57) Реферат:

Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів заснований на деформації заготовки простим зсувом із збереженням її вихідної форми і розмірів шляхом продавлювання за один прохід через систему. Система складається з 4-х або більшого, переважно парного, числа каналів, які перерізаються і мають однакові поперечні перерізи при температурі заготовки, рівній 0,85-0,95 температури плавлення полімеру, швидкості екструзії 0,6-1,0 мм/с, інтенсивності деформації 0,73-0,83. Деформуючі канали попарно знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах.



Фиг. 1

UA 70005 U

Корисна модель належить до області твердофазної переробки полімерних матеріалів, зокрема, отриманню пруткових виробів з поліпшеними фізико-механічними характеристиками із полімерів з аморфно-кристалічною структурою. Вона може бути використана в різних областях техніки, де полімери застосовуються як конструкційні матеріали.

Відомі способи виготовлення зміцнених полімерних пруткових виробів, засновані на твердофазній екструзії циліндричної заготовки [В.А.Белошенко, А.А.Аскадский, В.Н.Варюхин. - Успехи химии.-1998.-67, №11.-с.1044-1067; Сверхвысокомодульные полимеры/ Под. ред. А.Чиферии, И. Уорда. - Л.: Химия.-27 2 с.; Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Спусканюк В.З. Теория и практика гидроэкструзии. – К.: Наукова думка, 2007.-246.с.]. Вони дозволяють істотно підвищувати модулі пружності та границі плинності матеріалів, що деформуються, за рахунок створення орієнтованої структури. Проте деформація вихідної заготовки супроводжується зміною її розмірів, що не завжди бажано. З цієї ж причини проблематично отримання виробів великого діаметра.

Відомий також спосіб твердофазного зміцнення шляхом деформації полімерної заготовки осадкою [В.М.Шепель, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина. - Физика и техника высоких давлений.- 1992.-2, №3. - с. 76-79]. Його можливості обмежуються порівняно короткими заготовками, а сам метод вимагає великих зусиль для реалізації процесу деформації, що приводить до швидкого зносу оснастки.

Останніми роками значний інтерес викликають методи твердофазної екструзії, які засновані на простому зсуві, що входять до групи методів інтенсивної пластичної деформації і використовуються для отримання наноструктурних металевих матеріалів [Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.- М.: Логос.-2000.-280 С.]. В роботах Sue H.-J., Li C.K.-Y. -J.Mater. Sci. Lett.-1998.-17, N10. - P. 853-856; Campbell B., Edward G. - Plast. Rubb. Contr.-1999.-28, N10. - P. 467-475; Xia Z., Sue H.-J., Hsieh A.J., Huang J. W.-L. - J.Polym. Sci.-20C1.-39B, N12. - P. 1394-1403; Phillips A., Zhu P., Edward G. - Macromolecules.-2006.-39, N17. - P. 5796-5803; Wang Z.-G., Xia Z.-Y., Yu Z.-Q., Chen E.-Q., Sue H.-J., Han C.C., Hsiao B.S. // Macromolecules.-2006.-39. -P. 2930-2939; Kitogawa M., Kozaki T. - J. Society. Mater. Sci., Japan.-2006.-55. - P. 37-41; Boulahia R., Gloaguen J.M., Zairi F., Nait-Abdelaziz M., Sequela R., Boukharouba T., Lefebvre J.M. - Polymer. 2009.-50. -P. 5508-5517; Aour B., Zairi F., Boulahia, M., Nait-Abdelazizi, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre-Comput. Mater. Sci.-2009.-45.-P.646-652; Aour B., Zairi F., Nait-Abdelazizi M., Gloaguen J.M., Lefebvre J.M. - Mater. Sci. Eng.-2010. - P. 71-78 показана перспективність застосування одного з них - рівноканальної кутової екструзії (РККЕ) для модифікації структури і властивостей аморфно-кристалічних полімерів. РККЕ здійснюється шляхом продавлювання полімерної заготовки через два суміжні канали, які перерізаються та знаходяться в одній площині, мають однаковий поперечний переріз, відповідний перерізу заготовки. На відміну від традиційних способів реалізації твердофазної екструзії, РККЕ не приводить до зміни геометрії і розмірів полімерної заготовки, проте може покращувати її фізико-механічні характеристики.

З метою структурної модифікації аморфно-кристалічних полімерів отримав розповсюдження також модифікований варіант РККЕ рівноканальна багатокутова екструзія (РКБКЕ) (Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. - Высокомолек. соед., сер. Б.-2009.-51. – С. 1473-1480; Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. - Polymer Engineering and Science.- 2010.-50. - P. 1000-1006). У разі РКБКЕ заготовка продавлюється через пристрій, який складається з декількох пар каналів одного діаметра, що перерізаються під заданими кутами. Таким чином, при РКБКЕ в каналі реалізується декілька зон зсувної деформації, що дозволяє вирішувати проблему накопичення великих пластичних деформацій за один цикл процесу і, як результат, забезпечувати більш високий рівень фізико-механічних властивостей полімерів. Знакозмінний характер деформації при РКБКЕ обумовлює формування низької анізотропії міцнісних властивостей по перерізах екструдатів і збереження на високому рівні їх пластичних характеристик.

Найближчим аналогом-прототипом є технічне рішення, що відображене в описі до патенту України на корисну модель №38465 В29С43/02, В29С47/00. Загальною ознакою корисної моделі, що заявляється, і прототипу є використання процесу РКБКЕ, який полягає в тому, що вихідну полімерну заготовку продавлюють за один прохід через забезпечену нагрівачем систему з чотирьох або більше каналів, які перерізаються та знаходяться в одній площині, мають однаковий поперечний переріз, який відповідає перерізу заготовки, при температурі заготовки, яка дорівнює 0,85-0,95 температури плавлення полімеру, швидкості екструзії 0,6-1,0 мм/с, інтенсивності деформації 0,73-0,83.

Застосування РКБКЕ для обробки аморфно-кристалічних полімерів, як впливає з опису до патенту № 38465, підвищує мікротвердість, модуль пружності, границю плинності полімеру, одночасно зменшуючи його пластичність.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення відомого способу твердофазної структурної модифікації аморфно-кристалічних полімерів за рахунок зміни положення площин зсуву (деформуючих каналів) щодо подовжньої осі заготовки, а також встановлення раціональних значень величини накопиченої деформації з метою підвищення пружних і міцнісних властивостей при збереженні на високому рівні їх пластичності і зниження енергоємності процесу за рахунок зменшення тиску видавлювання.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі вихідну полімерну заготовку продавлюють за один прохід через забезпечену нагрівачем систему з шести (у разі поліаміду-6), восьми (у разі поліоксиметилену), десяти (у разі поліетилену високої густини) або дванадцяти (у разі політетрафторетилену) суміжних каналів, що перерізаються та мають однаковий поперечний переріз, який відповідає перерізу заготовки, вхідний і вихідний канали якої виконані вертикально співвісними, а похилі канали попарно знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах, при температурі екструзії, рівній $(0,85-0,95)T_{пл}$, ($T_{пл}$ - температура плавлення), швидкості екструзії $V_e=0,6-1,0$ мм/с, інтенсивності деформації $\Delta\Gamma_1=0,73-0,83$.

Пропонований спосіб обґрунтовується відомими фактами і результатами виконаних авторами досліджень, а саме:

- зміна положення площини зсуву в просторі забезпечує різноманітні варіанти просторового розвитку деформації і утворення текстур, як результат досягається можливість в широких межах змінювати комплекс деформаційно-міцнісних характеристик полімерів [Xia Z., Hartwing T., Sue H.-J. - J. Macromol. Sci.-2004.-43B, N2. - P.385-403].

- ефективне накопичення пластичної деформації реалізується при деформуванні без проміжного охолодження екструдатів [Ward I.M., Taraiya A.K., Coates P.D. Solid state extrusion and die drawing/Eds. I.M.Ward, P.D.Coates, M.M.Dumoulin // Solid phase processing of polymers. - Munich: Hanser Publishers, 2000. - P. 328-367; Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. - Polymer Engineering and Science.-2010.-50. -P. 1000-1006].

Дослідження проводили на різних полімерах з аморфно-кристалічною структурою: поліаміди-6 (ПА-6) - ERTANOL 6SA, QUADRANT; поліетилені високої густини (ПЕВГ) - CESTILENE HD1000, QUADRANT; політетрафторетилени (ПТФЕ) - P.T.F.E., QUADRANT; поліоксиметилени (ГОМ) - TECAFORM AH, ENSINGER. Зразки необхідного розміру (діаметр 15 мм, довжина 50 мм) одержували механічною обробкою промислових продуктів. Деформацію здійснювали на установці, яка схематично представлена на фіг. 1. Деформуючі канали попарно перебували в площинах, розташованих під кутом 90° один до одного (фіг. 2). Величину накопиченої

деформації варіювали шляхом зміни числа каналів, що перерізаються, $\left(\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}} \right)$, де θ_i - кут перерізу каналів, n - число кутів перерізу каналів [Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. - Высокомолек. соед., сер. Б.-2009.-51. - С. 1473-1480]. Швидкість екструзії складала $0,6-10^{-3}$ м/с, температура екструзії - 423 К (ПА-6), 383 К (ПЕВГ), 408 К (ГОМ), 523 К (ПТФЕ), інтенсивність деформації $\Delta\Gamma_1=0,73-0,83$ ($\Delta\Gamma_1=2\text{ctg}\theta_1$), що відповідало оптимальними умовами процесу [Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. - Высокомолек. соед., сер. Б.-2009.-51. - С. 1473-1480; Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. - Polymer Engineering and Science.-2010.-50. - P. 1000-1006]. Як елемент, що передає тиск на оброблювану заготовку, використовували прутки з того ж полімерного матеріалу, що і заготовка.

Оскільки величина мікротвердості H пропорційна границі плинності σ_n полімеру [F.J. Balta Calleja. - In: Structure development during polymer processing.- Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.-2000.-375 p.], використання методу вимірювання мікротвердості дозволило отримати інформацію про ступінь зміцнення і однорідності деформації по перерізу екструдатів.

В табл. 1 наведені середні значення мікротвердості в подовжньому $\overline{H^{\parallel}}$ і поперечному $\overline{H^{\perp}}$ перерізах екструдатів, величина анізотропії мікротвердості $\Delta H = 1 - \frac{\overline{H^{\perp}}}{\overline{H^{\parallel}}}$, яка характеризує різницю в міцнісних властивостях в подовжньому і поперечному перерізах екструдатів, а також

дисперсія мікротвердості $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\overline{H} - H_i)^2}$ (n - кількість вимірювань; H_i - результат

5 окремо взятого вимірювання величини мікротвердості; \overline{H} - середнє значення мікротвердості) в поперечному перерізі для вихідних зразків і після РКБКЕ, а також значення максимальних тисків екструзії P_m . У цій таблиці і в наступних в чисельнику показані значення, які відносяться до випадку РКБКЕ, що реалізує простий зсув в одній площині, в знаменнику - РКБКЕ, що реалізує простий зсув у взаємно перпендикулярних площинах. Видно, що використання останньої схеми

забезпечує більші значення \overline{H}^\perp , \overline{H}^{\parallel} і менші значення ΔH , D_H , а більший зміцнюючий ефект досягається при менших значеннях ε і P_m .

10 Застосування РКБКЕ сприяє підвищенню густини, пружних і міцнісних характеристик аморфно-кристалічних полімерів: модуля пружності E , границі плинності σ_p , границі міцності σ_p , виміряних при розтягуванні зразків, вирізаних уздовж напрямку екструзії (табл. 2). Пластичність (деформація плинності ε_p і деформація руйнування ε_R) при цьому знижується. Величина ефекту, що досягається, в значній мірі визначається величиною накопиченої деформації і маршрутом деформування.

15 Збільшення накопиченої деформації ε приводить до зростання E , σ_p , σ_p . Однак зі зростанням ε приріст зазначених величин стає менш значим. При цьому спостерігається інтенсивне підвищення тиску екструзії P_m , (табл. 1), що призводить до додаткових енерговитрат і передчасного зносу

Таблиця

Матеріал	ε	P_m	\overline{H}^\perp	\overline{H}^{\parallel}	ΔH	D_H
		МПа				
ПА-6	0		80	82	0,02	0,55
	4,4	675/515	150/175	179/195	0,16/0,10	2,08/1,11
	6,7	830/680	155/168	184/189	0,16/0,11	1,06/1,08
ПЕВГ	0		30	32	0,06	0,43
	4,4	470/410	93/120	115/135	0,19/0,11	1,74/1,19
	6,7	554/485	96/125	118/141	0,18/0,11	1,04/1,13
	9,1	610/580	100/137	120/150	0,17/0,09	1,03/0,98
ПТФЕ	0		40	41	0,02	0,28
	4,4	330/325	55/70	65/78	0,15/0,10	0,50/0,40
	6,7	342/334	60/77	70/85	0,14/0,09	0,50/0,40
	9,1	354/345	61/80	70/87	0,13/0,08	0,46/0,38
	11,4	356/354	64/84	74/90	0,14/0,07	0,42/0,35
ПОМ	0		132	133	0,01	0,50
	4,4	375/310	277/395	322/434	0,14/0,09	1,27/1,07
	6,7	603/585	317/410	367/445	0,14/0,08	1,09/1,05
	9,1	1070/890	320/440	368/475	0,13/0,07	1,01/0,97
	11,4	-/1150	-/448	-/477	-/0,06	-/0,95

20 оснащення. Величини пластичних характеристик (ε_p і ε_R), починаючи з певних значень ε , виходять на постійний рівень. Найкраще поєднання пружних, міцнісних і пластичних характеристик спостерігається в разі РКБКЕ, що реалізує простий зсув у взаємно перпендикулярних площинах. У порівнянні з РКБКЕ, що реалізує простий зсув в одній площині, кращий комплекс деформаційно-міцнісних характеристик досягається при менших значеннях ε і P_m . З урахуванням встановленого взаємозв'язку накопичена деформація - тиск екструзії - властивості, раціональні значення у випадку РКБКЕ, що реалізує простий зсув у взаємно перпендикулярних площинах, складають для ПА-6-4,4; ПОМ -6,7; ПЕВГ - 9,1; ПТФЕ - 11,4.

Таблиця 2

Матеріал	ε	ρ, г/см ³	E	σ _П	σ _Р	ε _П	ε _Р
			МПа			%	
ПА-6	0	1,135	900	67	69	14,6	148
	4,4	1,143/1,147	1400/2075	120/162	125/165	9,6/10,8	126/140
	6.7	1,144/1,145	1468/1780	126/148	130/150	9.7/11.0	125/142

ПЕВГ	0	0,962	220	32	33	30,0	520
	4,4	0,968/0,975	500/790	51/75	54/58	24,1/24,4	456/475
	6,7	0,970/0,976	625/870	60/84	64/88	24,0/24,4	450/480
	9,1	0,970/0,980	690/950	62/90	65/95	24,0/24,6	448/505
ПТФЕ	0	2,168	415	27	28	27,0	380
	4,4	2,172/2,175	560/	39/50	42/53	25,5/25,8	325/340
	6,7	2,172/2,176	640/940	45/65	49/68	25,0/25,3	320/340
	9,1	2,172/2,179	715/1100	52/76	56/79	25,0/25,4	320/344
	11,4	2,173/2,180	830/1180	58/85	60/88	25,2/25,4	317/346
ПОМ	0	1,395	2500	54	62	7,0	25
	4,4	1,4061/1,4204	3450/5075	128/231	130/240	5,0/5,9	19,6/23,4
	6,7	1,4100/1,4212	3900/5140	155/233	160/242	5,2/6,0	20,7/23,4
	9,1	1,4107/1,4218	4050/5250	170/238	182/248	5,3/6,3	20,8/23,5
	11,4	-1,4220	-5270	-240	-248	-6,4	-23,5

Зростання мікротвердості і міцності орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів може бути обумовлене збільшенням ступеня кристалічності зразків χ_c [Козлов Г.В., Белошенко В.А., Алоев В.З., Варюхин В.Н. - Физико-химическая механика материалов.-2000.-36, №3. - С. 98-101]. Це підтверджується результатами вимірювання густини, даними ДСК та розрахованими за ним значеннями χ_c^p і χ_c^{DSC} (табл. 3). $\chi_c^p = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$, де ρ_a і ρ_c густина аморфної і кристалічної фази полімеру, відповідно. $\chi_c^{DSC} = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%}$, де $\Delta H_{f100\%}$ - ентальпія плавлення повністю кристалічного полімеру.

Таблиця 3

Матеріал	ϵ	χ_c^p	χ_c^{DSC}	$T_{пл}, K$
ПЕВГ	0 9,1	0,74	0,65	403
		0,80/0,87	0,77/0,84	409/411
ПОМ	0 9,1	0,58	0,52	438
		0,64/0,69	0,60/0,67	440/443

Застосування РКБКЕ також зумовлює підвищення температури плавлення $T_{пл}$ аморфно-кристалічних полімерів (табл. 3). Найбільший ріст ступеня кристалічності і температури плавлення спостерігається для зразків, підданих РКБКЕ у варіанті простого зсуву у взаємно перпендикулярних площинах.

Таким чином, використання РКБКЕ, що реалізує простий зсув у взаємно перпендикулярних площинах, у порівнянні з процесом, який забезпечує деформацію простим зсувом в одній площині, дозволяє досягати вищих значень густини, жорсткості і міцності аморфно-кристалічних полімерів, зберігаючи на високому рівні їх пластичні характеристики, забезпечуючи при цьому низьку анізотропію твердості і границі плинності.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів, що заснований на деформації заготовки простим зсувом із збереженням її вихідної форми і розмірів шляхом продавлювання за один прохід через систему, що складається з 4-х або більшого, переважно парного, числа каналів, які перерізаються і мають однакові поперечні перерізи при температурі заготовки, рівній 0,85-0,95 температури плавлення полімеру, швидкості екструзії 0,6-1,0 мм/с, інтенсивності деформації 0,73-0,83, який **відрізняється** тим, що деформуючі канали попарно знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах.

2. Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів за п. 1, який **відрізняється** тим, що величина накопиченої деформації за один прохід становить 4,4 (ПА-6), 6,7 (ПОМ), 9,1 (ПЕВГ), 11,4 (ПТФЕ).

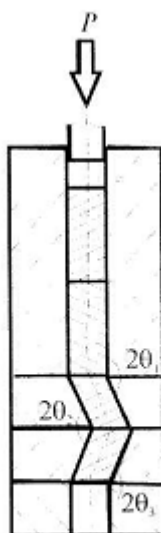


Fig. 1

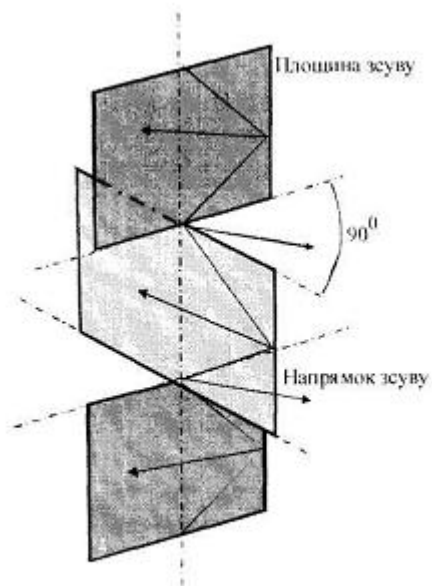


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601