



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **73964** (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

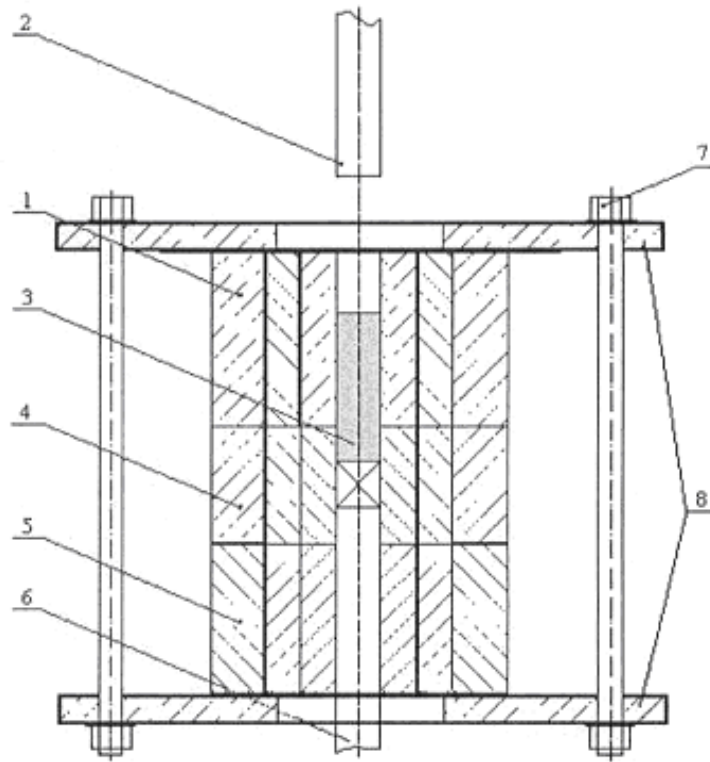
(21) Номер заявки: u 2012 04453	(72) Винахідник(и): Бейгельзімер Яків Юхимович (UA), Білошенко Віктор Олександрович (UA), Возняк Юрій Васильович (UA), Прилепо Денис В'ячеславович (UA)
(22) Дата подання заявки: 09.04.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.10.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2012, Бюл.№ 19	(73) Власник(и): ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.О. ГАЛКІНА НАН УКРАЇНИ, вул. Рози Люксембург, 72, м. Донецьк, 83114 (UA)

(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 через деформуючий блок з каналом, що має дві призматичні ділянки, розділені ділянкою гвинтової форми при температурі заготовки, рівній 0,85-0,95 температури плавлення полімеру. Деформуючий канал має форму гвинта з двома рельєфними та двома плоскими протилежними стінками, а величина накопиченої деформації становить 0,58.

UA 73964 U



Корисна модель належить до області твердофазної переробки полімерних матеріалів, зокрема отримання 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 через конічну фільтру [Белошенко В.А., Аскадский А.А., Варюхин В.Н. - Успехи химии.-1998.-67, №11. - С. 1044-1067; Сверхвысокомодульные полимеры / Под. ред. А. Чиферии, И. Уорда. - Л.: Химия.-272 с; Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Спусканюк В.З. Теория и практика гидроэкструзии. - Киев: Наукова думка, 2007.-246с.]. 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 [Шепель В.М., Белошенко В.А., Слободина В.Г. - 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 [Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.- М.: Логос.-2000.-280с.]. 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. Comp.-1999.-28, N10. - P. 467-475; Xia Z., Sue H.-J., Hsieh A.J., Huang J. W.-L. - J.Polym. Sci.-2001.-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 метод гвинтової екструзії (ГЕ) (Белошенко В.А., Возник А.В., Возняк Ю.В. - Высокомолек. соед., сер. Б.-2009.-51. - С. 1473-1480; Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк А.В., Возняк Ю.В. - Докл. РАН.-2009.-409. - №3. - С. 351-353). Особливістю схеми ГЕ є реалізація чотирьох деформаційних зон з можливістю плавної зміни інтенсивності деформації кожної зони [Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Сынков С.Г. и др. - Физика и техн. высок. давлений.-1999. - №3. - С. 109-111], що дозволяє вирішувати проблему направленої регулювання властивостей по перерізу екструдатів.

Широкі можливості ГЕ пов'язані з особливостями деформованого стану заготовки, проте вони обмежені двома факторами:

- співвідношення сторін (довжина/діаметр) повинно бути менше, ніж критичне значення, щоб уникнути вигину поршню під час екструзії;
- поршень має обмежену довжину шляху, що не дозволяє здійснювати екструзію довгомірних заготовок.

Такі ж проблеми виникають у разі екструзії через фільтру і у РККЕ. У зазначених процесах вони долаються шляхом застосування двостороннього захоплення заготовки [Black J.T., Voorhees W.G. - Amer. Soc. Mech. Engin.-1977.-77-WA/PROD-17 - 6 p.], а також контейнерів та матриць з рухомими стінками [Segal V.M., 1996. US patent No. 5,513,512]. Останні дозволяють управляти величиною і напрямком сил тертя між заготовкою та інструментом, знизити потужність цих сил; розвантажити шток, завдяки перенесенню частини деформуючого навантаження на рухливі стінки; змінити конструкцію штока, зробити його більш стійким і міцним.

Аналогічні конструктивні рішення для установок ГЕ неможливі через те, що канал матриці в цьому процесі обмежений гвинтовими поверхнями, а не плоскими. Крім того, застосування ГЕ призводить до формування в полімерах градієнта фізико-механічних характеристик за поперечним перетином екструдатів, що не завжди є потрібним. ГЕ з двома паралельними

стінками матриці, названа плоскою гвинтовою екструзією (ПГЕ), [Beygelzimer Y., Prilepo D. - Proceedings of the IX-th International Conference "High pressures-Fundamental and applied aspects", Sudak, Ukraine-2006 - p. 76], дозволяє подолати ці недоліки. Два процеси відрізняються за формою каналу матриці: ГЕ має форму гвинта, в той час як дві протилежні стінки в ПГЕ матриці є плоскими.

Найближчим аналогом-прототипом є технічне рішення, що відображене в описі до [деклараційного патенту України на корисну модель №47520 B29C 43/02, B29C 47/00]. Загальною ознакою корисної моделі і прототипу, що заявляється, є використання процесу твердофазної екструзії, заснованого на деформації простим зсувом із збереженням вихідної форми і розмірів полімерної заготовки шляхом продавлювання через забезпечену нагрівачем системою, що містить деформуючий блок з каналом, який має дві призматичні ділянки, розділені ділянкою гвинтової форми, при температурі екструзії T_e , рівній 0.85-0.95 температури плавлення полімеру.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення відомого способу твердофазної структурної модифікації полімерів за рахунок зміни схеми деформації, встановлення раціональних значень швидкості екструзії V_e , протитиску P^{prot} , накопиченої деформації ϵ внаслідок чого досягається однорідне підвищення міцнісних властивостей за поперечним перетином полімерної заготовки, зниження енергоємності та підвищення продуктивності процесу за рахунок підвищення та зменшення числа циклів екструзії і можливість отримання довгомірних заготовок.

Поставлена задача вирішується тим, що в пропонованому способі вихідну полімерну заготовку продавлюють за один прохід через забезпечену нагрівачем системою, що містить деформуючий блок з каналом, який має дві призматичні ділянки, розділені ділянкою гвинтової форми з двома рельєфними та двома плоскими протилежними стінками, при температурі екструзії T_e , рівній (0.85-0.95) $T_{пл}$ ($T_{пл}$ - температура плавлення), швидкості екструзії $V_e=3.0$ мм/с, величині накопиченої деформації $\epsilon=0.58$, величині протитиску $P^{prot} = 100$ МПа.

Пропонований спосіб ґрунтується на відомих фактах, що стосуються твердофазної екструзії полімерів, і результатах виконаних авторами досліджень процесу ПГЕ металевих матеріалів, а саме:

- вибір швидкості екструзії V_e обумовлений наступними обставинами. Відомо, що при достатньо великих V_e у разі видавлювання полімеру через конічну матрицю екструдат в значній мірі зберігає форму і розміри вихідної заготовки через реалізацію процесу зворотної високоеластичної деформації [Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Твердофазная экструзия полимеров. - К.: Наукова думка.-2008.-272 с.]. В цьому випадку твердофазна екструзія не приводить до помітних змін у властивостях полімеру. Низькі V_e не забезпечують необхідну продуктивність процесу екструзії.

- Протитиск P^{prot} необхідний перш за все для того, щоб матеріал заповнив порожнину матриці. Крім того, протитиск підвищує рівень гідростатичного тиску в осередку деформації, що збільшує пластичність матеріалу і прискорює процес структурних перетворень [Y. Beygelzimer-Mech. Mater.-2005.-37. P. 753-767].

- Ефективне накопичення пластичної деформації реалізується при деформації 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 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).

- Характер розподілу деформації по поперечному перерізу заготовки визначається схемою деформування і пов'язаний з різною розвиненістю компонент тензора швидкості деформації ($\dot{\epsilon}_{xy}, \dot{\epsilon}_{xz}, \dot{\epsilon}_{yz}$). У випадку ПГЕ спостерігається тенденція до витягування ізоліній деформації вздовж короткої сторони перерізу заготовки. У разі ГЕ - до замкнутих кривих, які оточують центр перетину [Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, et.al. - J. Mater. Proc. Tech.-2010.-211. - P. 522-529].

Дослідження проводили на полімерах з аморфно-кристалічною структурою: поліетилен високої густини (ПЕВГ) - CESTILENE HD1000, QUADRANT та поліаміді-6 (ПА-6) - ERTANOL 6SA, QUADRANT. Зразки необхідного розміру (перетин (25 × 40) мм², довжина 100 мм) одержували механічною обробкою промислових продуктів. Деформацію здійснювали на установці, схематично представлений на кресленні, на якому: 1 - верхній контейнер, 2 - робочий шток, 3 -

заготовка, що знаходиться в процесі деформації, 4 - розбірна матриця, 5 - нижній контейнер, 6 - шток протитиску, 7 - шпильки, 8 - фланці. Температура екструзії становила -383 К (ПЕВГ) і 423 К (ПА-6). Варіювали швидкість екструзії V_e , величину протитиску P^{prot} , величину накопиченої деформації $\varepsilon = N \cdot \tan \alpha$, де N - кількість циклів екструзії, α - максимальний кут зсуву. Як максимальний кут зсуву обраний кут 30 градусів, який згідно з даними роботи [Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, et.al. - J. Mater. Proc. Tech.-2010.-211. - P. 522-529], забезпечує ефективну перебудову структури матеріалу при прийнятних значеннях тиску екструзії. Як елемент, що передає тиск P на оброблювану заготовку, використовували прутки з того ж полімерного матеріалу, що і заготовка. Регульований протитиск здійснювався гідроциліндром-виштовхувачем з зусиллям до 500 кН. Регулювання протитиску забезпечувалося змінними перепускними клапанами, що налаштовані на різні рівні зусилля.

Конструкція схеми ПГЕ на відміну від ГЕ дозволяє проводити екструзію довгомірних заготовок. Останнє може досягатися, наприклад, за рахунок використання шлеперів, що захватують та проштовхують заготовку через матрицю ПГЕ [Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, et.al. - J. Mater. Proc. Tech.-2010.-211. - P. 522-529].

Основним методом дослідження вибрано метод вимірювання мікротвердості H . 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.-375p.], використання методу вимірювання мікротвердості дозволило отримати інформацію про ступінь зміцнення і однорідність деформації по перерізу екструдатів.

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

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

окремо взятого вимірювання величини мікротвердості; \bar{H} - середнє значення мікротвердості) в поперечному перерізі для вихідних зразків і після одного циклу ПГЕ. Видно, що підвищення величини протитиску та зменшення швидкості екструзії призводять до збільшення абсолютних значень мікротвердості у поперечному H^{\perp} і подовжньому H^{\parallel} перерізах полімерних заготовок, одночасно досягається більш однорідний розподіл мікротвердості по поперечному перерізу екструдатів. Величина ΔH майже не змінюється при варіюванні V_e та P^{prot} , тобто екструдат одночасно зміцнюється як в подовжньому, так і поперечному перерізах.

Таблица 1

Полімер	V _е , мм/с	Р _{прот}	H [⊥]	H	ΔH	D _H
		МПа				
ПА-6	3.0	0.1	115	140	0.18	1.54
		100	128	156	0.18	1.21
	0.6	0.1	130	159	0.18	1.33
		100	150	180	0.17	1.12
ПЕВГ	3.0	0.1	75	92	0.19	1.60
		100	82	100	0.18	1.32
	0.6	0.1	85	104	0.18	1.48
		100	95	114	0.17	1.18

Циклування без проміжного охолодження екструдатів призводить до незначної зміни величини \bar{H} . Зокрема, для ПА-6 після другого циклу екструзії ($\varepsilon = 1.16$) \bar{H} збільшується з 150 до 156 МПа, а після третього циклу екструзії ($\varepsilon = 1.74$) зменшується до 147 МПа. Для ПЕВГ при тих же значеннях ε відбувається підвищення абсолютних значень з 95 МПа до 98 та 100 МПа, відповідно. Оскільки приріст абсолютних значень величини мікротвердості при циклуванні ПА-6 та ПЕВГ незначний, доцільним є використання одного циклу екструзії ($\varepsilon = 0.58$) в процесі ПГЕ аморфно-кристалічних полімерів.

Аналіз механічних властивостей полімерів до і після ПГЕ, які виміряні при розтяганні (табл.2), дозволяє говорити про суттєвий зміцнюючий ефект. Результати механічних випробувань корелюють з даними з мікротвердості: спостерігаються зростання модуля пружності E , границі плинності σ_n , границі міцності σ_p при збереженні на достатньому рівні пластичності матеріалу, які пов'язані з формуванням орієнтаційного порядку та підвищенням ступеню кристалічності екструдатів. Про це свідчать результати розрахунку величини анізотропії мікротвердості ΔH і вимірювання густини екструдатів ρ .

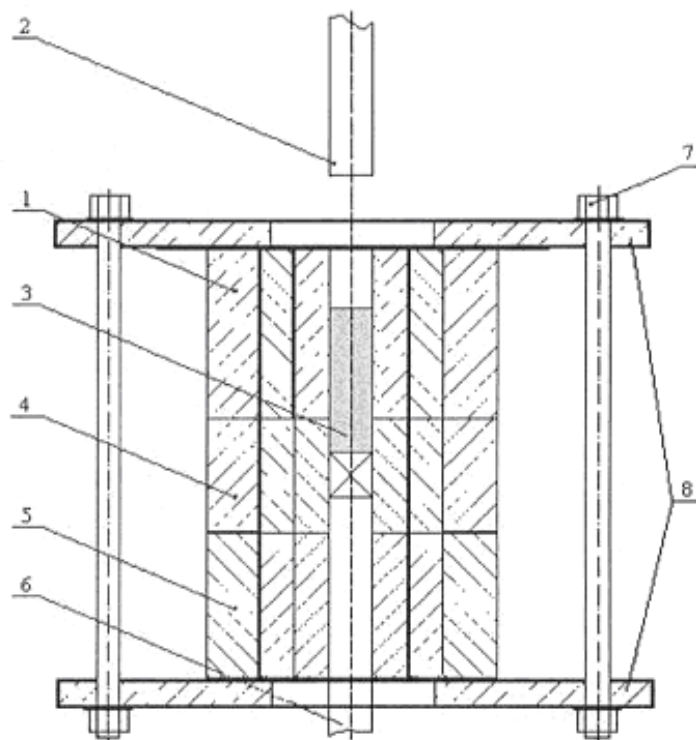
Таблиця 2

Полімер	V _е , мм/с	P ^{прот}	E	σ _п	σ _р	ε _п	ε _р	ρ, г/см ³
		МПа				%		
ПА-6	0	0	900	67	69	14,6	148	1.135
	0.6	100	1650	113	115	9.5	110	1.143
	3.0	100	1500	100	105	9.6	115	1.143
ПЕВГ	0	0	220	20	22	30.0	520	0.962
	0.6	100	700	57	60	23,5	420	0.968
	3.0	100	650	52	55	23,8	430	0.967

- Збільшення швидкості екструзії V_e до п'яти раз при $P^{prot} = 100$ МПа призводить до незначного зменшення жорсткості і міцності екструдатів, при цьому пластичність дещо збільшується. Тому як раціональні параметри процесу ПГЕ полімерів, що кристалізуються, який забезпечує значне підвищення міцнісних характеристик при збереженні на високому рівні пластичності, обрані $P^{prot} = 100$ МПа, $V_e = 3.0$ мм/с, $\varepsilon = 0.58$.
- Таким чином, використання ПГЕ у порівнянні з процесом ГЕ дозволяє досягати однорідне підвищення міцнісних властивостей за поперечним перерізом полімерної заготовки, зниження енергоємності та підвищення продуктивності процесу за рахунок збільшення його швидкості та зменшення числа циклів екструзії і можливість отримання довгомірних заготовок.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів, заснований на деформації заготовки простим зсувом із збереженням її вихідної форми і розмірів шляхом продавлювання через деформуючий блок з каналом, що має дві призматичні ділянки, розділені ділянкою гвинтової форми при температурі заготовки, рівній 0,85-0,95 температури плавлення полімеру, який **відрізняється** тим, що деформуючий канал має форму гвинта з двома рельєфними та двома плоскими протилежними стінками, а величина накопиченої деформації становить 0,58.
- Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів за п. 1, який **відрізняється** тим, що деформація здійснюється за один прохід при швидкості екструзії 3,0 мм/с, величині протитиску 100 МПа.



Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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