

*На правах рукописи*

**КОБЗЕВ ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ**

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА  
ТВЁРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ  
УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий  
05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Тамбов 2012

Работа выполнена в Научно-образовательном центре ТамбГТУ-ИСМАН «Твёрдофазные технологии» и на кафедре «Теория машин, механизмов и детали машин» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»).

**Научные руководители:** доктор технических наук, профессор  
*Баронин Геннадий Сергеевич*

доктор технических наук, доцент  
*Червяков Виктор Михайлович*

**Официальные оппоненты:** *Липин Александр Геннадьевич*,  
доктор технических наук, профессор,  
Ивановский государственный химико-  
технологический университет, заведующий  
кафедрой «Процессы и аппараты химиче-  
ской технологии».

*Клинков Алексей Степанович*,  
кандидат технических наук, профессор,  
Тамбовский государственный технический  
университет, профессор кафедры «Техно-  
логия полиграфического и упаковочного  
производства».

**Ведущая организация** Российский химико-технологический уни-  
верситет имени Д.И. Менделеева.

Защита состоится «27» апреля 2012 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 ФГБОУ ВПО «ТГТУ» по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, скреплённые гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Автореферат разослан «26» марта 2012 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета

*Нечаев Василий Михайлович*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время в различные отрасли экономики внедряются новые, экономичные и технически более совершенные производственные процессы, основанные на использовании электрофизических методов обработки материала, в частности, ультразвука. Ультразвуковые, также как и механические колебания, часто используют для интенсификации различных технологических процессов. Известны исследования, указывающие на возможности и перспективы практического применения ультразвуковых методов для повышения качества полимерных материалов и интенсификации технологических процессов получения изделий. В представленной работе для расширения возможностей способов формования полимерных материалов в твёрдом агрегатном состоянии в процессе пластического деформирования применяется дополнительное ультразвуковое воздействие.

Твёрдофазное формование является актуальным при создании и проектировании технологий и процессов получения изделий из трудноперерабатываемых полимерных материалов, таких как фторопласт-4 и полисульфон. Традиционно изделия из полисульфона получают литьём под давлением, из фторопласта-4 – таблетированием с последующим спеканием и механической обработкой с существенными трудо- и энергозатратами. Также твёрдофазное формование актуально при формовании объёмных изделий.

Работа выполнена в рамках совместной Российско-Американской программы Министерства образования и науки РФ и Американского Фонда гражданских исследований и развития (CRDF) «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE), проект НОЦ-019 ТамбГТУ-ИСМАН «Твёрдофазные технологии» на 2007 – 2012 гг.; а также поддержана грантом Фонда содействия развитию малых форм предприятия в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. по теме «Разработка и получение экспериментального образца полимерного изделия "колесо зубчатое" твёрдофазной объёмной штамповкой с применением ультразвукового воздействия», ГК № 9617p/14220 от 30.08.2011 г.

**Целью работы** является совершенствование и интенсификация процесса твёрдофазного формования полимеров, ультразвуковым воздействием для улучшения эксплуатационных характеристик материалов и изделий и повышения энерго- и ресурсосбережения технологического процесса.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- проведение комплекса экспериментальных исследований процессов твёрдофазного формования на примерах твёрдофазной экструзии и осесимметричного сжатия с предварительным конвективным нагревом заготовки и пресс-формы с последующим формованием и процесса формования, совмещённого с ультразвуковым воздействием крупнотоннажных полимеров ПЭВП и АБС, в том числе трудноперерабатываемых ПТФЭ и ПСФ;
- исследование кинетики изменения плотности полимеров в условиях осесимметричного сжатия и влияния на данный процесс параметров испытания и ультразвукового воздействия, математическое описание экспериментальных данных, определение влияния технологических параметров процесса обработки на плотность обрабатываемых полимерных материалов;

- исследование релаксационных явлений при напряжённом состоянии полимера в условиях высокого давления и ультразвукового воздействия, оценка остаточных напряжений и качества поверхности обработанных полимеров;
- разработка физической модели механизма воздействия ультразвука на структуру полимера и физико-механические свойства в процессе твёрдофазной обработки;
- разработка алгоритма проектирования технологического процесса получения изделий из трудноперерабатываемых полимерных материалов с заданной плотностью и улучшенными физико-механическими свойствами;
- экспериментальные исследования структуры и эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов, полученных традиционными методами и твёрдофазной технологией с ультразвуковым воздействием.

**Научная новизна.** Предложена, обоснована теоретически и подтверждена экспериментально замена необходимых стадий предварительного конвективного нагрева полимерной заготовки, пресс-формы и последующей твёрдофазной обработки давлением полимеров на процесс формования, совмещённый с ультразвуковым воздействием.

Исследована кинетика изменения плотности готового продукта при твёрдофазном формовании со стадией предварительного конвективного нагрева заготовки и при процессе формования, совмещённом с ультразвуковым воздействием.

Предложена физическая модель, объясняющая механизм воздействия ультразвука на структуру полимера в процессе твёрдофазного формования и снижение давления формования вследствие ускорения процессов релаксации и уменьшения дефектообразования, адекватность которой подтверждена методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), растровой электронной микроскопии (РЭМ), термомеханической спектроскопии (ТМС), исследованиями диффузионных и физико-механических свойств полимерных материалов.

Установлено, что при совмещении процесса твёрдофазного формования с ультразвуковым воздействием снижается дефектообразование (расширяется диапазон стационарного протекания процесса) вследствие увеличения максимального значения степени деформирования, позволяющего получать изделия более сложной формы, чем при существующей твёрдофазной технологии за счёт увеличения скорости релаксационных процессов.

**Практическая значимость.** Предложен способ получения готового продукта с заданными плотностью и физико-механическими свойствами посредством изменения технологических параметров процесса формования. Показана возможность управления скоростью процесса изменения плотности обрабатываемых материалов при твёрдофазном формовании с ультразвуковым воздействием.

Составлено технико-экономическое обоснование применения стадии формования полимеров, совмещённой с ультразвуковым воздействием вместо предварительного конвективного нагрева заготовки и пресс-формы с последующей стадией формования. Экспериментально показано увеличение плотности полимеров и улучшение физико-механических свойств по комплексу параметров: увеличиваются разрушающее напряжение при растяжении на

20...50%, разрушающее напряжение при срезе на 30...35%, а в сравнении с материалами до обработки в 1,5 – 2,5 раза.

Разработанная технологическая схема получения изделий из порошка ПТФЭ реализована на базе лабораторий НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твёрдофазные технологии», где отработаны технологические параметры, влияющие на процесс, и внедрена на ООО «ТехПромПак» (Москва), где организовано производство направляющей втулки узла сварки ТПП-100В для вертикального фасовочно-упаковочного аппарата из порошка ПТФЭ марки Ф-4. Преимуществами данной схемы являются: безотходность, высокая производительность за счёт сокращения времени цикла формования в 2,3 раза и снижение удельных энергозатрат процесса на 18%.

Полученные изделия характеризуются улучшенными физико-механическими показателями, высокой размерной точностью и повышением класса чистоты поверхности, что одновременно с увеличением плотности увеличивает прочность рабочих контуров изделий.

Разработана модифицированная методика инженерного расчёта исполнительных размеров пресс-формы для твёрдофазной объёмной штамповки полимеров с ультразвуковым воздействием на базе комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Разработан алгоритм проектирования технологической линии по производству изделий из полимеров, в том числе трудноперерабатываемых, твёрдофазной объёмной штамповкой с ультразвуковым воздействием.

Полученные результаты использовались при выполнении поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (ГК № П219 от 23 апреля 2010 г. и ГК № 14.740.12.0865 по обобщённой теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки»).

**Достоверность** и обоснованность результатов исследований, научных выводов и рекомендаций подтверждается:

- применением современных приборов, методик и сертифицированной аппаратуры.
- удовлетворительной сходимостью теоретических и экспериментальных результатов;
- положительными результатами лабораторных испытаний и производственного внедрения.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты экспериментальных исследований процесса твёрдофазной обработки давлением крупнотоннажных полимеров ПЭВП и АБС, в том числе трудноперерабатываемых ПТФЭ и ПСФ полимеров с применением ультразвукового воздействия;
- результаты исследований кинетики изменения плотности полимеров в условиях осесимметричного сжатия с ультразвуковым воздействием и влияния на данный процесс параметров испытания, математическое описание данного процесса;

- физическая модель механизма воздействия ультразвука при твёрдофазном формировании на структуру и физико-механические свойства полимера;
- алгоритм проектирования технологического процесса получения изделий из трудноперерабатываемых полимерных материалов на примере ПТФЭ с заданной плотностью и улучшенными физико-механическими свойствами, аппаратное оформление процесса твёрдофазной объёмной штамповки с ультразвуковым воздействием;
- результаты экспериментальных исследований эксплуатационных характеристик наномодифицированных полимер-углеродных материалов, полученных традиционной технологией через стадию расплава, обработанных давлением в режиме ТФЭ без нагрева, с предварительным конвективным нагревом и стадией ТФЭ, совмещённой с ультразвуковым воздействием.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на: V – IX Всероссийских с международным участием школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых учёных (г. Черногловка, 2007 – 2011); I и III Международных конференциях с элементами научной школы для молодых учёных «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2008 и 2010); Всероссийской конференции молодых учёных «Неравновесные процессы в сплошных средах» (г. Пермь, 2007 – 2009); 3 Международной научно-практической конференции «Составляющие научно-технического прогресса» (г. Тамбов, 2007); XII научной конференции ТГТУ «Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование» (г. Тамбов, 2007); 3 Международной научно-практической конференции «Достижения учёных XXI века» (г. Тамбов, 2007); Всероссийской школе-семинаре молодых учёных и преподавателей, аспирантов и студентов «Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий» (г. Тамбов, 2008); I и II всероссийских научно-инновационных молодёжных конференциях «Современные твёрдофазные технологии: теория практика и инновационный менеджмент» (г. Тамбов, 2009 и 2010); Международной молодёжной научной конференции «XXXV Гагаринские чтения» (Москва, 2009); 4 Международной научно-практической конференции «Наука и устойчивое развитие общества, наследие В.И. Вернадского» (г. Тамбов, 2009); VIII Международном конгрессе «Машины, технологии, материалы» (Варна, Болгария, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 22 печатные работы (из них 5 в журналах из перечня ВАК).

**Объём и структура диссертации.** Диссертация включает введение, 5 глав, основные выводы и результаты, список литературы (174 наименования отечественных и зарубежных авторов) и приложение. Работа изложена на 173 страницах, содержит 67 рисунков, 20 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования, приведена аннотация основных результатов работы, показана их научная новизна и практическая значимость, даны рекомендации по реализации результатов исследований в промышленности и научно-инженерной практике.

В **первой главе** представлен обзор способов применения ультразвука в промышленности и конкретно при переработке полимеров в изделия, проанализирован механизм воздействия ультразвука на технологические параметры процесса и свойства полимеров, приведён обзор отечественной и зарубежной литературы, отражающий современное состояние дел в этой области, сформулированы цели и задачи исследований настоящей работы.

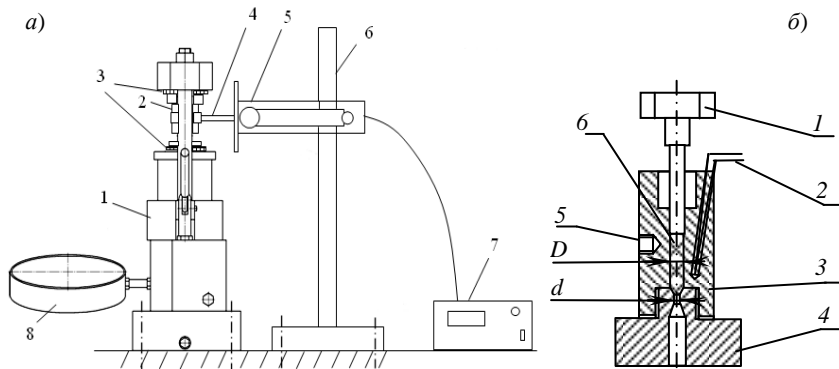
Во **второй главе** представлены объекты и методики исследования.

Объектом исследования являлся процесс твёрдофазного формирования на примере крупнотоннажных полимеров класса термопластов АБС-сополимер ГОСТ 12851–87 и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) ГОСТ 16338–85, в том числе трудноперерабатываемых политетрафторэтилен (фторопласт-4) ГОСТ 21000–81, полисульфон (ПСФ) ТУ 6-06-6–88. В качестве модифицирующей добавки использовали УНМ «Таунит» производства ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов) – одностенные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка. Приготовление композиций осуществлялось методом смешения в расплаве в роторном смесителе *Haake Polydrive* в лаборатории реологии полимеров Института нефтехимического синтеза РАН. Концентрации модифицирующей добавки составляли 0,2; 0,5 и 1 м.ч. УНМ на 100 м.ч. полимера.

**Третья глава** посвящена экспериментальным исследованиям процессов твёрдофазного формирования с предварительным конвективным нагревом полимерной заготовки, на примере крупнотоннажных, в том числе трудноперерабатываемых полимеров и процесса формирования, совмещённого с ультразвуковым воздействием.

Твёрдофазное формирование, на примере объёмной штамповки, можно разделить на три стадии. Первая стадия характеризуется упругим деформированием полимерной заготовки до определённого значения давления формирования, которое зависит от свойств и структуры полимера. Вторая стадия характеризуется переходом полимера в высокоэластическое состояние, пластическое деформирование и образование заготовки в изделие. Третья стадия – выдержка под давлением – необходима для завершения релаксационных процессов в структуре полимеров. Следовательно, для отработки технологических режимов твёрдофазного формирования необходимо изучение как стадий течения материала на примере твёрдофазной экструзии, так и выдержки под давлением на примере осесимметричного сжатия. Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 1, а. Опыты по твёрдофазной экструзии полимеров проводились на специальной ячейке высокого давления (рис. 1, б), которая является аналогом экструзионного пластометра, или капиллярного вискозиметра, предназначенного для определения показателя текучести расплава по ГОСТ 11645–73. При помощи неё определяются реологические характеристики обрабатываемого полимерного материала и оптимальные технологические параметры процесса. Экструзионное отношение ( $\lambda_{\text{экс}}$ ), численно равное отношению площади поперечного сечения загрузочной камеры к площади поперечного сечения капилляра, принималось из опыта ранее проведённых нами исследований и было равно 2,07. Использовался ультразвуковой генератор ИЛ10-0,63 с магнитострикционным преобразователем выходной мощностью 630 Вт; рабочей частотой 18...25,5 кГц; габаритными размерами 230×370×140 мм.

Исследовалось влияние технологических параметров процесса обработки, таких как необходимое давление формования, температура и время предварительного конвективного нагрева полимерной заготовки, время выдержки под давлением на формируемые свойства полимеров. Также рассматривалась возможность замены предварительного конвективного нагрева заготовки, пресс-формы и дальнейшего формования на совмещённую стадию формования и обработки заготовки под воздействием давления и ультразвука.



**Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки:**

- а* – 1 – пресс усилием 4 тс; 2 – ячейка высокого давления; 3 – амортизирующие прокладки; 4 – волновод; 5 – ультразвуковой излучатель; 6 – штатив; 7 – ультразвуковой генератор ИЛ10-0,63; 8 – манометр;  
*б* – ячейка высокого давления: 1 – пуансон; 2 – термopapa; 3 – матрица; 4 – фильера; 5 – место крепления волновода; 6 – заготовка полимера

Изначально был исследован процесс твёрдофазной экструзии крупнотоннажных полимерных материалов ПЭВП, в том числе трудноперерабатываемых ПТФЭ и ПСФ. Сравнивалось необходимое давление формования при твёрдофазной экструзии без нагрева (ТФЭ) с предварительным нагревом (ТФЭ+Н) до температур, определённых из ранее проведённых нами исследований, и без предварительного нагрева с совмещённым ультразвуковым воздействием (ТФЭ+УЗ). Одновременно анализировались формируемые свойства обработанных полимерных материалов. Полученные экспериментальные данные были статистически обработаны с применением критерия Стьюдента (табл. 1).

## 1. Экспериментальные данные свойств обработанных материалов

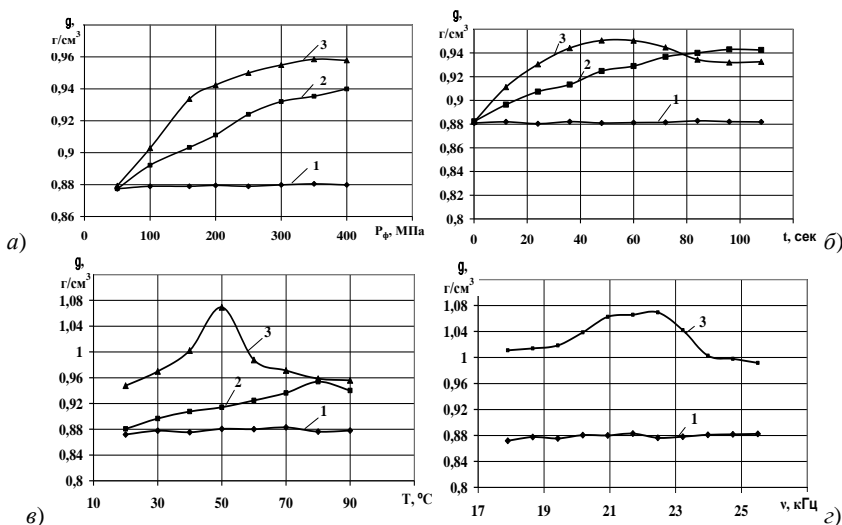
Показатель	Фторопласт-4				Полисульфон				ПЭВП			
	ГОСТ	ТФЭ	ТФЭ+Н	ТФЭ+УЗ	ГОСТ	ТФЭ	ТФЭ+Н	ТФЭ+УЗ	ГОСТ	ТФЭ	ТФЭ+Н	ТФЭ+УЗ
$P_{\text{ф}}$ , МПа	–	130	100	80	–	250	210	180	–	152	120	90
$\sigma_p$ , МПа	14...35	23	23	25	20...35	40	41	45	24	28	29	31
$\sigma_{\text{ср}}$ , МПа	–	20,5	20,6	20,9	–	56	60	65	–	34	36	43
$W_{24}$ , %	–	–	–	–	0,03	0,1	0,09	0,04	–	0,1	0,1	0,07
$\sigma_{\text{ост}}$ , МПа	–	1,2	1,2	1	–	0,9	0,9	0,6	–	1,2	1	0,8
$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	2	2,03	2,07	2,14	–	–	–	–	0,96	0,9	0,92	1,07



Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в результате замены стадий предварительного нагрева и последующего формирования стадий формирования, совмещённой с ультразвуковым воздействием, снижается необходимое давление твёрдофазного формирования полимеров в среднем на 20%. Экспериментально показано увеличение плотности полимеров и улучшение физико-механических свойств по комплексу параметров: увеличивается разрушающее напряжение при растяжении на 20...50%, разрушающее напряжение при срезе на 20...30%, снижается уровень внутренних остаточных напряжений на 30...40%; снижается максимальное влагопоглощение исходного ПЭВП в среднем на 35%. В сравнении с традиционной технологией твёрдофазная технология с наложением ультразвукового воздействия увеличивает прочность полимера в условиях срезающих напряжений в 2,5 раза.

Для моделирования стадии выдержки под давлением заготовка полимера подвергается одностороннему осесимметричному сжатию при нулевой боковой деформации, что практически полностью моделирует последнюю стадию процесса штамповки в твёрдой фазе при заполнении полимерным материалом полости пресс-формы. Реализовывалось это путём замены фильеры на заглушку в ячейке высокого давления.

В качестве исследуемого параметра была выбрана плотность материала, влияние технологических параметров обработки на формирование которой показано на рис. 2. Плотность образцов до эксперимента и после определяли по ГОСТ 15139–69 «Пластмассы, методы определения плотности».

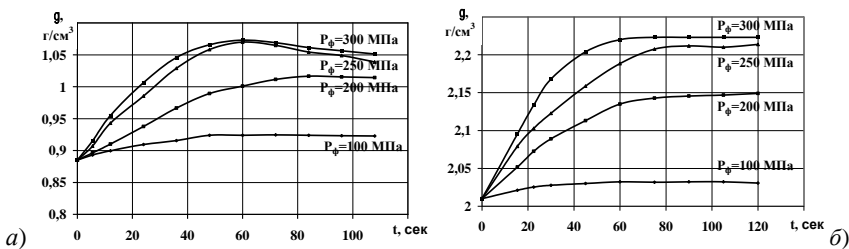


**Рис. 2. Зависимость плотности исходного ПЭВП**

от давления формирования (а), времени процесса формирования с ультразвуковым воздействием (б), температуры процесса (в) и частоты ультразвукового воздействия (г) при осесимметричном сжатии монолитной заготовки: образцы подвергнуты воздействию ультразвука без давления (1), обработаны давлением без ультразвука (2), обработаны давлением с ультразвуком (3)

Из анализа зависимостей плотности образцов ПЭВП от технологических параметров обработки (рис. 2) можно выделить их наилучшее сочетание, соответствующее максимальному значению данного показателя. В указанном случае максимальная плотность формируется при давлении 250 МПа, температуре 50 °С, частоте 22,5 кГц и времени формования при ультразвуковом воздействии 60 с.

В работе исследовалась кинетика изменения плотности образцов ПЭВП и ПТФЭ в зависимости от различных значений давления формования с ультразвуковым воздействием. Из анализа кинетических кривых (рис. 3) можно выделить наилучшие технологические параметры проведения процесса формования. Для ПЭВП не имеет смысла использовать давление более 250 МПа и время выдержки не должно превышать 60 с (рис. 3, а), так как далее начинаются процессы ультразвукового разупрочнения, что приводит к уменьшению плотности. Для ПТФЭ указанных процессов не наблюдается, после достижения максимальной плотности с увеличением времени ультразвукового воздействия данный показатель остаётся постоянным. Отмечено увеличение скорости прироста плотности примерно на 50% в процессе формования, совмещённом с ультразвуковым воздействием. Пользуясь полученными экспериментальными данными, можно управлять скоростью процесса уплотнения, манипулируя величиной давления формования и временем технологического процесса для достижения заданного значения плотности.



**Рис. 3. Кинетические кривые изменения плотности образцов ПЭВП при 50 °С (а) и ПТФЭ при 300 °С (б) в условиях одноосного прессования монолитной заготовки: частота ультразвука 22 кГц**

При анализе процесса формования были выделены основные факторы, влияющие на формирование структуры полимеров: давление оказываемое на образец, изменение температуры, времени эксперимента и частоты ультразвука (кодированные переменные  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  соответственно), которые определяют плотность получаемого продукта.

С целью оптимизации числа опытов применено математическое планирование эксперимента по методу Бокса-Уилсона, а математическое описание процесса получено в виде отрезка ряда Тэйлора. Для описания процесса ограничили его линейной частью, поскольку уравнение регрессии адекватно описывает процесс и погрешность между экспериментальными и расчётными данными составляет не более 1,5%. Полученное уравнение регрессии для ПЭВП

$$y = 0,9627 + 0,0086X_1 + 0,0174X_2 + 0,0786X_3 + 0,0056X_4. \quad (1)$$

Из анализа уравнения (1) следует, что наибольшее влияние на плотность материала оказывает время воздействия ультразвука, что подтверждает правильность выбранного метода интенсификации процесса твёрдофазного формования.

Аналогичным образом получено уравнение регрессии для ПТФЭ:

$$y = 2,1451 + 0,0149X_1 + 0,0297X_2 + 0,0711X_3 + 0,0028 X_4. \quad (2)$$

Используя представленные зависимости, можно получать конечный продукт с заданной плотностью и минимальными энергозатратами, выбирая конкретные технологические параметры процесса.

В процессе исследований разработана физическая модель, сущность которой заключается в следующем: при рассмотрении механизма ультразвукового воздействия на полимер в условиях твёрдофазной обработки следует выделять три фактора: механический, тепловой и физико-химический, действие которых тесно взаимосвязано.

Механический фактор обусловлен переменным акустическим давлением вследствие чередования зон сжатия и разрежения материала и проявляется в вибрационном «залечивании» дефектов полимерной матрицы на макромолекулярном «микро-» и надмолекулярном «мезо-уровнях». Механический фактор ультразвукового воздействия приводит к молекулярному дроблению его кристаллических модификаций как низкоплавкой, так и высокоплавкой, снижению средне-весовой молекулярной массы и процессам массопереноса фрагментов макромолекул из одной модификации в другую.

Тепловой фактор обусловлен трансформацией поглощённой механической энергии ультразвуковых волн в тепло. Повышение температуры обрабатываемого материала приводит к повышению скорости релаксационных процессов, снижению внутренних напряжений, увеличению молекулярной подвижности и более интенсивному развитию пластической деформации, к снижению необходимого давления формования.

Физико-химический фактор проявляется в изменении физико-химических, молекулярно-релаксационных и молекулярно-топологических процессов и характеристик структуры аморфно-кристаллического полимера при совмещении процесса твёрдофазного формования с ультразвуковым воздействием. Ультразвук становится своеобразным катализатором этих процессов и количественных изменений характеристик структуры, в результате повышения подвижности структуры и связанные с этими процессами увеличение степени кристалличности, залечивание дефектных областей полимера.

Наиболее отчётливо указанные физические механизмы и изменения характеристик структуры обрабатываемого материала подтверждены методами термомеханической спектроскопии, измерениями плотности, теплостойкости, водопоглощения, улучшением всего комплекса физико-механических свойств.

Структура полимера становится менее объёмно-напряжённой; повышается класс чистоты поверхности, определяемый органолептически и размерной точности изделия.

Распространение ультразвука в полимерах зависит от плотности, структуры, однородности, вязкости и сжимаемости полимера, которые определяют проникающую способность ультразвука, к примеру, у ПЭВП –  $4,53 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$ ; у стали данный показатель будет составлять  $2,56 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$ .

С практической точки зрения представляют интерес скорость поглощения энергии в полимере, определяемая известной зависимостью

$$W_1 = 2\pi^2 v^2 A^2 S_1 \gamma_1 c_1 (1 - \eta) \cdot (1 - e^{-4\alpha x}) = I_1 S_1, \quad (3)$$

и мощность ультразвукового излучения, поглощаемая в результате обработки полимером:

$$N_1 = W_1 / t. \quad (4)$$

Руководствуясь мощностью ультразвукового излучения, поглощаемой полимером за время обработки, можно подобрать ультразвуковой излучатель требуемой мощности под конкретный полимерный материал.

При сравнении ультразвукового воздействия с другим эффективным методом интенсификации технологического процесса получения изделий из полимеров – СВЧ-нагревом материала – следует отметить, что последний редко применяется в качестве совмещённой технологической стадии обработки полимеров, а в основном используется в качестве предварительной стадии. СВЧ-нагрев наиболее эффективен при обработке композиционных материалов, например нанокompозитов, когда нанодобавка выполняет функции дополнительного источника тепла.

В четвёртой главе приведён разработанный алгоритм проектирования технологической линии для твёрдофазной объёмной штамповки изделий из фторопласта-4 с ультразвуковым воздействием.

Разработанная схема получения изделий из порошка фторопласта-4 показана на рис. 4. До этого изделие формовалось из полимерного проката посредством механической обработки заготовок и нагревания их до требуемой температуры, вследствие чего имеются отходы, особенно когда требуемый диаметр заготовки не попадает в стандартный ряд промышленного проката и требуется наличие дополнительного внутреннего отверстия. Разработанный вариант предполагает получение изделия из порошка фторопласта-4, который значительно дешевле проката. В данном способе заготовка изготавливается классическим способом прессования с последующим спеканием в термошкафу, что не вызовет дополнительных сложностей в производственных условиях.

Новизной и достоинствами разработанного способа являются: производство изделий с заданными свойствами (плотностью и физико-механическими свойствами); безотходность; высокая производительность, размерная точность и качество поверхности изделий; возможность использования существующего оборудования; повышение технико-экономических показателей производственного процесса.



**Рис. 4. Схема технологической линии твёрдофазной объёмной штамповки термопластов с ультразвуковым воздействием**

Масса требуемого порошка рассчитывается в зависимости от объёма получаемого изделия и требуемой плотности. Прессование порошка в заготовку проводится в пресс-форме, диаметр загрузочной камеры которой составляет 2/3 от диаметра изделия. Давление прессования заготовки, температура и время последующего спекания принимаются стандартными для данной технологической операции.

Новым технологическим решением является то, что спечённая в термошкафу (380 °С) заготовка охлаждается до 290...300 °С, термостатируется и оформляется в изделие твёрдофазной штамповкой с ультразвуковым воздействием. Остальные технологические параметры процесса задаются следующим образом: принимается значение частоты и мощности ультразвука в зависимости от объёма изделия и сложности его формы по установленным закономерностям, давление и время процесса формования при ультразвуковом воздействии рассчитываются из уравнения регрессии под заданное значение плотности изделия. Подбор ультразвукового оборудования осуществляется, основываясь на акустических характеристиках обрабатываемых полимерных материалов, требуемой мощности ультразвукового излучения и площади поперечного сечения изделия. Далее подбирается стандартный ультразвуковой излучатель, который с учётом коэффициента потерь сможет обеспечить требуемое воздействие на обрабатываемый материал.

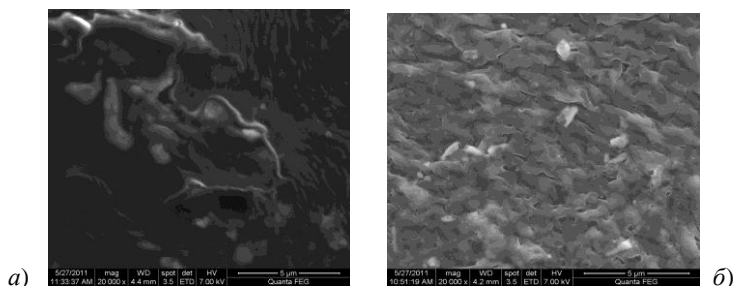
Проведённый сравнительный расчёт энергозатрат процесса твёрдофазного формования с предварительным конвективным нагревом и процесса формования, совмещённого с ультразвуковым воздействием, показывает снижение удельных энергозатрат процесса на 18% и сокращение в 2,3 раза времени технологического цикла.

В **пятой главе** приведены результаты эксплуатационных и структурных исследований наномодифицированных полимер-углеродных материалов на основе ПЭВП и АБС-сополимера, полученных традиционной жидкофазной технологией, обработанных давлением в режиме твёрдофазной экструзии с ультразвуковым воздействием и без него, с целью выявления качественного и количественного влияния технологических факторов на структурно-механические и теплофизические характеристики обработанных материалов.

При анализе результатов твёрдофазной плунжерной экструзии с наложением ультразвука отмечено снижение необходимого давления формования на 40% у исходного материала и на 30% у нанокompозитов. Аналогичная картина наблюдалась при проведении экспериментов по ТФЭ АБС сополимера и композитов на его основе. Давление формования исходного АБС уменьшалась примерно на 30%, а композитов на 25% при наложении дополнительного ультразвукового воздействия.

Зональным методом исследовали диффузионные свойства образцов полимеров. Отмечено снижение водопоглощения исходного полимерного материала при твёрдофазной обработке с ультразвуковым воздействием примерно на 35% по сравнению с материалом, экструдированным без ультразвукового воздействия, а у композита с 1 м.ч. УНМ соответствующая разница составляет 86%. Дилатометрическим методом отмечено значительное, порядка 10 раз, уменьшение коэффициента линейной усадки, одновременно уровень остаточных ориентационных напряжений снижается на 30...80%, увеличивается тем-

пература теплостойкости на 20...40 °С. Качественным методом оценки шероховатости отмечено улучшение качества поверхности обработанных полимеров. При большем увеличении видно, что частицы и агломераты УНМ немного разрыхляют структуру композита, а при концентрации 1 м. ч. УНМ видны существенные структурные дефекты (рис. 5, б), такие как микротрещины, поры и т.п. Это подтверждается исследованиями диффузионных свойств композитов.



**Рис. 5. Фото структуры композита ПЭВП + 1 м.ч. УНМ, обработанного ТФ-технологией с применением ультразвука (а) и без него (б), полученные на растровом электронном микроскопе *Quanta 600***

Отмечено существенное увеличение водопоглощения данных композитов, однако если эти композиты обработать давлением в твёрдой фазе с наложением дополнительного ультразвукового воздействия, то структура полимера становится более однородной, без существенных пустот и дефектов (рис. 5, а). В данном случае текстурирование структуры просматривается в виде параллельных полос, у материала значительно возрастают эксплуатационные показатели, в том числе прочностные, а снижение водопоглощения достигает 80%.

В результате экспериментальных исследований свойств нанокompозитов при данных концентрациях модификатора и условиях переработки не выявлено существенного увеличения эксплуатационных показателей, вследствие этого модифицирование полимеров оказалось нецелесообразным.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

Общим результатом работы является новое решение использования стадии формования, совмещённой с ультразвуковым воздействием для повышения эффективности процесса твёрдофазной обработки крупнотоннажных, в том числе трудноперерабатываемых полимеров с позиций энергосбережения и улучшения эксплуатационных показателей готового продукта.

Выполнены экспериментальные исследования процесса твёрдофазной обработки полимеров с применением ультразвукового воздействия; на основании полученных данных установлено значительное повышение показателей физико-механических и эксплуатационных свойств: разрушающее напряжение при растяжении, модуль упругости на 20...50%; разрушающее напряжение при срезе на 30...35%, а в сравнении с материалами до обработки в

1,5 – 2,5 раза; одновременно отмечено снижение необходимого давления формования на 20...30%.

Исследована кинетика изменения плотности полимеров в условиях осесимметричного сжатия, влияние на процесс параметров испытания и ультразвукового воздействия; получено математическое описание экспериментальных данных, позволяющее получать готовый продукт с заданными свойствами и управлять скоростью прироста плотности.

Отмечено увеличение скорости релаксационных явлений при напряжённом состоянии полимера в условиях высокого давления при наличии ультразвукового воздействия, при этом уровень внутренних ориентационных напряжений снижается на 30...80%, увеличивается температура теплостойкости на 20...40°C и улучшается качество поверхности обработанных полимеров.

Предложена физическая модель механизма воздействия ультразвука на структуру полимера и физико-механические свойства в процессе твёрдофазной обработки с ультразвуковым воздействием, которая подтверждена экспериментально.

Разработан алгоритм проектирования технологического процесса получения изделий из трудноперерабатываемых полимерных материалов на примере ПТФЭ с заданной плотностью и улучшенными физико-механическими свойствами, преимуществами которого являются: безотходность, высокая производительность за счёт сокращения времени цикла формования в 2,3 раза и снижение удельных энергозатрат процесса на 18%.

Выполнены сравнительные экспериментальные исследования структуры и эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов, полученных традиционными методами и твёрдофазной технологией с ультразвуковым воздействием.

Практическая значимость подтверждена тремя актами внедрения результатов в производство и учебный процесс.

### Основные обозначения

АБС – сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПТФЭ – политетрафторэтилен; УНМ – углеродные наноструктурные материалы; ЖФ – жидкофазное формование; ТФЭ – твёрдофазная плунжерная экструзия;  $P_{\text{ф}}$  – необходимое давление формования, МПа;  $T$  – температура процесса обработки, °C;  $W_{24}$  – суточное водопоглощение, %;  $\lambda_{\text{экс}}$  – экструзионное отношение;  $\sigma_{\text{р}}$  – предел прочности при растяжении, МПа;  $\sigma_{\text{ср}}$  – предел прочности в условиях срезающих напряжений, МПа;  $\nu$  – частота ультразвука, Гц;  $c$  – скорость распространения ультразвука, м/с;  $A$  – амплитуда ультразвуковых колебаний, мкм;  $I_I$  – интенсивность ультразвука в полимере, Вт/см<sup>2</sup>;  $W_1$  – скорость поглощения ультразвуковой энергии, Дж/с;  $\eta$  – коэффициент отражения ультразвука;  $\gamma$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $N_I$  – мощность ультразвукового излучения, поглощаемая полимером, Вт;  $\sigma_{\text{ост}}$  – уровень внутренних ориентационных напряжений, МПа;  $T_{\text{тп}}$  – температура теплостойкости, °C;  $t$  – время процесса обработки, с;  $S_1$  – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;  $\alpha$  – коэффициент поглощения ультразвука;  $\chi$  – толщина стенки пресс-формы, м.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

*В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Структурно-механические и диффузионные свойства ПЭВП-нанокмпозитов, прошедших обработку давлением в твёрдой фазе / Д.Е. Кобзев, А.К. Разинин, П.В. Комбарова и др. // Материаловедение. – 2010. – № 10. – С. 39 – 42.
2. Кобзев, Д.Е. Твёрдофазная плунжерная экструзия полимерных нанокмпозитов с применением ультразвука / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.Л. Полуэктов // Перспективные материалы. Спец. вып. – 2011. – С. 449 – 455.
3. Кобзев, Д.Е. Повышение эффективности твёрдофазной объёмной штамповки полимеров ультразвуковым воздействием / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.М. Червяков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 963 – 968.
4. Исследование процесса твёрдофазной экструзии полисульфона, модифицированного углеродным наноматериалом / Д.Е. Кобзев, Д.В. Пугачев, Г.С. Баронин, А.М. Столин // Перспективные материалы. Спец. вып. – 2009. – С. 222 – 224.
5. Структура и эксплуатационные свойства ПСФ-нанокмпозитов, прошедших обработку давлением в твердой фазе / Г.С. Баронин, Д.Е. Кобзев, П.В. Комбарова и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 3. – С. 656 – 663. (на англ.).

*Публикации в других изданиях:*

6. Structural-mechanical and diffusion properties of PEHD nanocomposites exposed to the pressure treatment in a solid-state phase / A.K. Razinin, P.V. Kombarova, D.E. Kobzev, G.S. Baronin, M.L. Kerber // Nanostructures and nanotechnologies. – 2011. – № 10. – P. 367 – 371.
7. Solid-phase technologies of polymer processing for engineering / G.S. Baronin, D.E. Kobzev, A.M. Stolin, D.O. Zavrzhin // «Machines, technologies, materials MTM – 2011». – Varna, Bulgaria. – 2011. – № 7. – P. 14 – 16.
8. Кобзев, Д.Е. Применение ультразвуковых излучателей на установках для твёрдофазной экструзии полимерных композитов / Д.Е. Кобзев, И.Ю. Кобзева, М.С. Толстых // Труды ТГТУ. – 2009. – Вып. 22. – С. 49 – 53.
9. Кобзев, Д.Е. Применение ультразвука при твёрдофазной обработке давлением полимерных композитов / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, П.В. Комбарова // Современные твёрдофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы II Всерос. науч.-иннов. молодежной конф. (с междунар. участием). – Тамбов. – 2010. – С. 116 – 119.
10. Кобзев, Д.Е. Эксплуатационные характеристики полимерных композитов после твёрдофазной обработки давлением с применением ультразвука / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.М. Червяков // Современные твёрдофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы III Междунар. науч.-иннов. конф. – Тамбов, 2011. – С. 91 – 93.
11. Кобзев, Д.Е. Эксплуатационные характеристики полимерных композитов, обработанных давлением с применением ультразвука / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.М. Червяков // Материалы IX Всерос. с междунар. участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых учёных. – Черноголовка, 2011. – С. 35 – 37.



---

Подписано в печать 22.03.2012  
Формат 60 × 84/16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 118

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14