



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126737** (13) **C2**
(51) МПК (2022.01)**B29C 49/00****B29C 45/30** (2006.01)**B29C 48/31** (2019.01)**B29C 48/25** (2019.01)**B29C 48/92** (2019.01)**B29K 67/00** (2006.01)**B29K 23/00** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2018 00188**
(22) Дата подання заявки: **11.07.2016**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **19.01.2023**
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **15176179.8**
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **09.07.2015**
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **EP**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.04.2018, Бюл.№ 7**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **18.01.2023, Бюл.№ 3**
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/EP2016/066442, 11.07.2016**

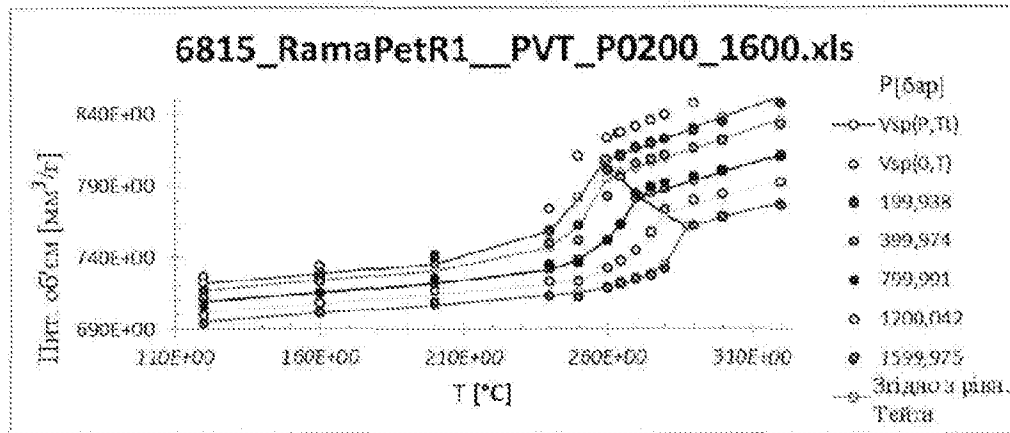
(72) Винахідник(и):
Роббрехт Йоган (BE)
(73) Володілець (володільці):
КЕЙРІО ПАКАДЖІНГ СА,
488, Route de Longwy, 1940 Luxembourg,
Luxembourg (LU)
(74) Представник:
Крилова Надія Іванівна, реєстр. №30
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
Gupta V. B. Handbook of thermoplastic polyesters: Homopolymers, copolymers, blends, and composites / V. B. Gupta, Z. Bashir. - 2015. - Chapter 7. PET fibers, films, and bottles. - P. 317-388
Sunthar P. Polymer rheology in: Rheology of complex fluids / P. Sunthar // Springer New York. - 2010. - P. 171 - 191
Tim B. van Erp. Quantification of non-isothermal, multiphase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of shear and pressure / Tim B. van Erp, L. Balzano and et al. // Polymer. - 2012 - Vol. 53. - № 25. - P. 5896 - 5908
EP 1268574 B, 02.01.2003
EP 0672081 B2, 20.09.1995
EP 1073551 B1, 07.02.2001
EP 0308.88 A2, 22.03.1989
EP 1711557 A1, 18.10.2006
WO 2010060641 A2, 03.06.2010
WO 0236324 A1, 10.05.2002
WO 2006114118 A1, 02.11.2006
US 4327050 A, 27.04.1982
US 5252268 A, 12.10.1993

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛІМЕРНОГО ВИРОБУ**(57) Реферат:**

Даний винахід належить до способу, який забезпечує або вибір, модифікацію наявних та/або створення нових розроблених полімерних матеріалів, які можуть забезпечувати поліпшену реакцію на прикладання локального зсуву та/або деформації розтягу всередині розплаву

UA 126737 C2

полімеру в різноманітних технологіях виготовлення, таких як без обмеження лиття під тиском (ІМ), лиття під тиском із роздувом і орієнтуванням (ІSBM), безливне лиття під тиском (DІ), екструзійно-роздувне формування (ЕВМ), виготовлення листів за допомогою екструзії, термоформування і т. д. Крім того, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструджування розплавленого полімеру на основі поліпропілену, поліетилену або поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання зсуву та/або деформації розтягу щодо розплаву полімеру, де зсув та/або деформація розтягу, що прикладаються щодо розплаву полімеру, передбачають вибірку модифікацію шляху течії розплавленого полімеру, що напівкристалізується, залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від оптимізованої реакції розплаву полімеру на локальний зсув та/або деформацію розтягу, що прикладаються протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.



Фіг. 1

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ, ДО ЯКОЇ НАЛЕЖИТЬ ДАНИЙ ВІНАХІД

Даний винахід відноситься загалом до нових розробок у виготовленні термопластичних виробів.

ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВІНАХОДУ

5 Комерційний успіх пластмас, зокрема, як продукту для пакування зумовлений поєднанням гнучкості (від плівки та пакетів до твердих лотків і контейнерів), міцності, легкості, стійкості, непроникності та легкості стерилізації. Ці особливості роблять пластмаси ідеальним пакувальним матеріалом для різних типів комерційних і промислових користувачів. Наприклад, пластмаси широко застосовують у пакуванні продуктів харчування, оскільки вони зазвичай не
10 впливають на смак і якість продуктів харчування, а бар'єрні властивості пластмас забезпечують збереження продуктом харчування його природного смаку, при цьому захищаючи його від зовнішнього забруднення.

Застосовувались декілька типів пластмас, починаючи від аліфатичних та ароматичних поліолефінів (поліетилен, поліпропілен, полістирол) до галогенованих полімерів (полівінілхлорид, полівініліденхлорид (PVDC)) та аліфатичних поліамідів (нейлонів) до
15 ароматичних поліестерів. Якщо розглядати галузь твердих пакувань для продуктів харчування та напоїв, то найбільш широко застосовуваною смолою однозначно є поліетилентерефталат (PET), ароматичний поліестер, за яким йде поліпропілен (PP) і поліетилен (PE).

Ланцюг постачання для пакування загалом та ланцюг постачання для полімерного пакування, зокрема, постійно стикається з проблемою підвищення її загальної екологічної раціональності шляхом зниження її викидів парникових газів в атмосферу. Зі свого боку, це потребує, поміж іншим, зменшення витрат вихідних матеріалів, яке триває, із збереженням при
20 цьому загальних функціональних характеристик цих полегшених за вагою полімерних виробів.

Водночас ланцюг постачання для (полімерного) пакування стикається з важливими завданнями щодо рентабельності, що потребує доступу до економічно ефективних технологій виготовлення пакування, які можуть виконувати дані як екологічні, так і економічні завдання
25 одночасно. Це часто називають "принципом 3BL": "концепцією потрійного критерію", яка стверджує, що поліпшення повинні бути вигідними для всіх зацікавлених сторін (люди, планета, прибуток).

30 Даний винахід може забезпечити істотний внесок у досягнення більш сприятливого 3BL у ланцюгу постачання для (полімерного) пакування.

Одна така галузь, у якій це завдання 3BL є однозначно видним, відноситься до застосування ємностей, виготовлених із різноманітних типів полімерних матеріалів, таких як без обмеження ємностей, виготовлених із полімерів на основі поліестеру, на основі поліпропілену та на основі поліетилену, для застосування в широкому діапазоні застосувань як у харчовій промисловості,
35 так і в галузях, що не належать до харчової промисловості.

Приклади можуть включати без обмеження, наприклад, застосування ємностей із матеріалів на основі полімерів для застосувань споживачами (не-) газованих напоїв, запакованих продуктів харчування, господарчих товарів, відмінних від продуктів харчування, косметичних або
40 гігієнічних продуктів, молочних продуктів, плівок, пакетів і т. д.

Такі полімерні вироби загалом або, зокрема, ємності можна одержувати за допомогою різноманітних технологій виготовлення, таких як без обмеження лиття під тиском (IM), лиття під тиском із роздувом та орієнтуванням (ISBM), безливарне лиття під тиском (DI), екструзійно-роздувне формування (EBM), виготовлення листів за допомогою екструзії, термоформування і
45 т. д.

Серед усіх даних застосувань ключовим завданням стало робити "більше з меншими витратами", що означає або збереження загальних експлуатаційних характеристик за меншої загальної ваги полімеру, або досягнення поліпшених характеристик за еквівалентної ваги полімеру. Це знижене споживання полімерного матеріалу зробить важливий внесок і в екологічну раціональність (знижені викиди CO₂ і т. д.), а також і в економічні переваги (знижені
50 витрати на вихідні матеріали, менші витрати на транспортування, менші витрати на утилізацію відходів і т. д.) ланцюга постачання для (полімерного) пакування за умови, що ці поліпшення можуть бути досягнуті за відсутності або за прийнятної зростання експлуатаційних затрат.

Зі свого боку, це потребує поліпшеного використання або ефективності від самого полімерного матеріалу без повернення до високотехнологічних і, отже, дорогих матеріалів та/або технологій виготовлення для перетворення матеріалів.

У WO 2008145746, увесь текст якого включений у даний текст за допомогою посилання, розв'язують проблему, яка полягає в тому, що ціни на смоли, нафту та енергію створили значний тиск на підприємств у галузі виробництва пакування щодо зниження загальної вартості
60 володіння їхньою сукупністю пластикового пакування, і, поміж іншим, роблять спробу додатково

зменшити товщину стінок цих пластикових (таких як із PET) ємностей (полегшених за вагою) зі збереженням при цьому притаманних загальних експлуатаційних характеристик і гнучкості процесу. У тексті описують принцип кристалізації, зумовленої плинністю, який показує можливість модифікувати внутрішню морфологічну структуру полімеру, що
 5 (напів)кристалізується, шляхом введення контрольованої локальної напруги (зсуву) в розплав полімеру. У тексті додатково розкритий спосіб лиття під тиском і формування з роздувом і розтягом для виготовлення ємності, де прикладають контрольоване локальне тертя або зсув шляхом введення модифікацій усередині системи гарячих ливникових каналів, за допомогою чого викликають попереднє вирівнювання/орієнтацію макромолекул у розплаві полімеру і за
 10 допомогою чого можна одержати необхідні поліпшення характеристик.

Однак у WO2008145746 відсутні будь-які вказівки щодо або реакції різноманітних категорій полімерних матеріалів на прикладання локального зсуву, або мінімальної необхідної дії за допомогою зсуву, або будь-якого механізму для вибору та/або модифікації наявних та/або створення нових полімерів, які б більш оптимальним чином реагували на прикладання
 15 контрольованого зсуву всередині розплаву полімеру.

Крім того, хоча в більшості операцій обробки полімерів, розглянутих у WO2008145746, переважають деформації зсуву, у документі відсутні будь-які вказівки щодо того факту, що будь-які типи плинності за звуження, розходження або стискання, що зазвичай відбуваються під час цих операцій обробки та формування полімерів, також передбачають деформації розтягу. Отже,
 20 хоча більшість акцентів, які передбачають деформацію полімерних матеріалів у WO2008145746, сфокусовані на аспектах, пов'язаних із деформаціями зсуву, більш ретельний аналіз технологій обробки розплавів, описаних у цьому документі, повинен також розглядати аспекти, що відносяться до деформацій розтягу. Деформації розтягу характеризуються плинністю за витягування, схильною до вирівнювання, витягування та орієнтування полімерних ланцюгів у розплаві. Аналогічно плинності за зсуву, плинність за розтягу може також
 25 забезпечувати кристалізацію, зумовлену плинністю, під час обробки розплаву.

У зв'язку з цим на сьогодні неможливо зробити будь-яку прогнозну оцінку та наступний вибір між і серед різноманітних категорій полімерних матеріалів щодо мінімальної необхідної дії за допомогою зсуву або мінімальної необхідної дії за допомогою деформації розтягу або полімеру,
 30 який найбільш придатний для використання в застосуваннях, що використовують кристалізацію, зумовлену плинністю.

Таким чином, мета даного винаходу полягає в забезпеченні способу, який забезпечує вибір найбільш придатних полімерних матеріалів за їхньою реакцією на застосування кристалізації, зумовленої плинністю, у технологіях виготовлення полімерів.

Крім того, мета даного винаходу полягає в забезпеченні способу модифікації наявних та/або створення нових композицій на основі полімерних смол, які забезпечують оптимальну реакцію на прикладання локального зсуву та/або деформації розтягу всередині розплаву полімеру.

Крім того, мета даного винаходу також полягає в забезпеченні способу одержання ємностей із більш великими об'ємами для заданої ваги використовуваного полімеру порівняно з
 40 попереднім рівнем техніки. Крім того, спосіб за даним винаходом може забезпечувати виробу, зокрема ємності, з такими ж або більш високими загальними функціональними характеристиками порівняно з виробами з попереднього рівня техніки, зокрема ємності, які мають таку саму або більш високу вагу полімеру.

Ще одна мета полягає у зменшенні конструктивних обмежень щодо отвору горлечка під час виготовлення ємностей більшого об'єму.

Спосіб за даним винаходом як ще одна мета також може забезпечувати ємності, які менше піддаються стисканню та/або видимій кристалізації за дії тепла, наприклад, у застосуваннях із гарячим заповненням, порівняно з попереднім рівнем техніки.

Ще одна додаткова мета даного винаходу полягає в забезпеченні способу виготовлення полімерної ємності, зокрема преформи, та одержаної шляхом формування з роздувом і розтягом ємності, що мають зменшену вартість пакування внаслідок забезпечення пляшки з
 50 більш великим об'ємом за тієї ж ваги преформи.

Ще одна мета даного винаходу може полягати в поліпшених функціональних характеристиках відлитих полімерних виробів у всіх різноманітних кінцевих застосуваннях
 55 (первинне, вторинне та третинне пакування, будівництво будівель і споруд, автомобільна промисловість, електронна промисловість і виробництво електронних виробів), вияві функціональних поліпшень, які включають без обмеження ліпшу стабільність розмірів (наприклад, менше викривлення, що приводить до меншої кількості дефектів якості), ліпші бар'єрні властивості щодо газів та/або води (які виключають потребу у вторинному бар'єрному пакуванні), більш високу ударну міцність або більш високу термостійкість.

Ще одна мета даного винаходу полягає в забезпеченні способу виготовлення екструдованих виробів, зокрема листів і плівок, одержаних за допомогою екструзії з роздуванням, із поліпшеною орієнтацією молекул до виходу з екструзійної головки, що зменшить обмеження щодо витягування екструдованого матеріалу після виходу з головки та пов'язані з цим відомі нестабільності обробки. Крім того, поліпшена орієнтація молекул під час екструзії буде додатково посилювати вияв кристалізації, зумовленої плинністю, екструдованих і витягуваних виробів, які являють собою лист і плівку.

Ще одна мета даного винаходу може полягати в модифікації структури полімеру та вмісту мономерів таким чином, що температура кристалізації полімеру стає більш чутливою до змін тиску для підсилення ефектів кристалізації, зумовленої плинністю, в технологіях виготовлення полімерів.

КОРОТКИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Даний винахід відноситься до способу, який забезпечує також вибір, модифікацію наявних та/або створення нових розроблених полімерних матеріалів, які можуть забезпечувати поліпшену реакцію на прикладання локального зсуву та/або деформації розтягу всередині розплаву полімеру в різноманітних технологіях виготовлення, таких як без обмеження лиття під тиском (IM), лиття під тиском із роздувом та орієнтуванням (ISBM), безливинове лиття під тиском (DI), екструзійно-роздувне формування (EBM), виготовлення листів за допомогою екструзії, термоформування і т. д.

Застосування даного винаходу може забезпечувати створення всередині розплаву полімеру або окремої, або комбінованої наявності різноманітних типів морфологічних структур, таких як вирівнювання макромолекул, орієнтація макромолекул, попередники, центри кристалізації, сфероліти або різноманітні форми кристалічних структур.

Як перший варіант здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с для екструдкування та щонайменше 750 1/с для лиття, де полімер на основі поліпропілену характеризується MFR від щонайменше 0,3 до 100 г/10 хв. і характеризується величиною x від 5 до 25 (рад/с)*(10 хв./г), при цьому x дорівнює ω_1 , розділеному на MFR за температури 240 °C.

Як другий варіант здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліетилену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с для екструдкування та щонайменше 1500 1/с для лиття, при цьому полімер на основі поліетилену характеризується MFR від щонайменше 0,08 до 25 г/10 хв. і характеризується величиною y від 5 до 115 (рад/с)*(10 хв./г), при цьому y дорівнює ω_1 , розділеному на MFR за температури 190 °C.

Як третій варіант здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с для екструдкування та щонайменше 1500 1/с для лиття, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль і характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помноженій на ω_1 при вимірюванні за температури 275 °C.

Як конкретний варіант здійснення, що відноситься до полімерних матеріалів на основі поліестеру, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття розплавленого полімеру на основі поліестеру у форму для преформи з перетворенням його на преформу та прикладання щодо розплавленого полімеру на основі поліестеру швидкості зсуву біля стінки, що становить 1500 1/с, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль і характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помноженій на ω_1 при вимірюванні за температури 275 °C, і при цьому спосіб додатково включає двовісне розтягування преформи шляхом роздування з формуванням таким чином ємності.

Як інший конкретний варіант здійснення, що відноситься до полімерних матеріалів на основі поліестеру, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає екструдкування (екструзійно-роздувне формування або виготовлення листів за допомогою екструзії) розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на полімерний виріб, такий як, наприклад, лист або плівка, і прикладання щодо розплавленого полімеру на основі поліестеру швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль і

характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помножений на ω_1 при вимірюванні за температури 275°C .

В іншому варіанті здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму, при цьому полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,187 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, при цьому полімер на основі поліпропілену характеризується MFR від щонайменше 0,3 до 100 г/10 хв.

В іншому варіанті здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліетилену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму, при цьому полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,75 для лиття, при цьому полімер на основі поліетилену характеризується MFR від щонайменше 0,08 до 25 г/10 хв.

В іншому варіанті здійснення передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму, при цьому полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,75 для лиття, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від щонайменше 35000 до 143000 г/моль.

Додатково до вищезгаданих варіантів здійснення тепер було встановлено, що локальний тиск, якому піддається розплав полімеру на шляху течії, впливає на рівень зсуву та/або рівень деформації розтягу, необхідні для ефективного утворення всередині розплаву полімеру або окремої, або комбінованої наявності різноманітних типів морфологічних структур. Таким чином, шлях течії розплаву полімеру можна модифікувати залежно від втрати зсуву та/або деформації розтягу на шляху течії та/або можна змінювати залежно від втрати локального тиску внаслідок псевдопластичної течії на шляху течії.

Переважно шлях течії розплаву полімеру можна модифікувати залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від оптимізованої реакції розплаву полімеру на локальний зсув та/або деформацію розтягу, що прикладаються, протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

Крім того, шлях течії розплаву полімеру можна модифікувати залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від необхідного критичного зсуву протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

У конкретному варіанті здійснення застосовуваний полімерний матеріал може являти собою результат змішування або компаундування ряду полімерних матеріалів із різними MW або MFR для одержання більш низького ω_1 без істотного або збільшення MW, або зниження MFR одержаних суміші або компаунду.

Крім того, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену, поліетилену або поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання зсуву та/або деформації розтягу щодо розплаву полімеру, де зсув та/або деформація розтягу, що прикладаються щодо розплаву полімеру, передбачають вибірково модифікацію шляху течії розплавленого полімеру, що напівкристалізується, залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від оптимізованої реакції розплаву полімеру на локальний зсув та/або деформацію розтягу, що прикладаються, протягом щонайменше вказаної частини шляху течії. Переважно вказаний профіль локального тиску може бути додатково визначений залежно від необхідного критичного зсуву протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

У конкретному варіанті здійснення відповідно до даного винаходу шлях течії розплаву полімеру модифікують залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, і розплав полімеру перетворюють за заданої температури обробки, де вказана температура обробки вища, ніж температура кристалізації полімерної смоли за тиску навколишнього середовища, як визначено з відповідної PVT-діаграми смоли, і при цьому вказаний профіль локального тиску, що прикладається до розплаву полімеру, вибраний для

збільшення температури кристалізації в бік або переважно щонайменше до заданої температури обробки розплаву.

У загальному варіанті здійснення розплав полімеру перетворюють за заданого локального тиску та заданої температури обробки, де вказана температура обробки вища, ніж температура кристалізації полімерної смоли за тиску навколишнього середовища, і при цьому вказаний локальний тиск, що прикладається щодо розплаву полімеру, вибирають для збільшення температури кристалізації в бік або переважно щонайменше до заданої температури обробки розплаву. Крім того, розплав полімеру можна в достатній мірі деформувати для досягнення такого вирівнювання молекул, що стає можливим утворення зародків кристалітів за заданого набору умов температури та тиску обробки.

Переважно вказана задана температура обробки може бути вищою, ніж температура кристалізації полімерної смоли за тиску навколишнього середовища, на величину в діапазоні від 5 до 40 °C, як визначено з відповідної PVT-діаграми смоли, або в діапазоні від 10 до 40 °C, або в діапазоні від 20 до 40 °C. Температура кристалізації за тиску навколишнього середовища розуміється як температура на PVT-діаграмі, за якої питомий об'єм смоли максимально збільшується залежно від температури за тиску навколишнього середовища.

Переважно локальний тиск, що прикладається, може бути вибраний у діапазоні від 0 до 500 МПа, або від 0 до 400 МПа, або переважно від 0 до 200 МПа для збільшення температури кристалізації розплаву полімеру в бік або переважно щонайменше до заданої температури обробки розплаву.

Переважно температура кристалізації розплаву полімеру може бути збільшена на значення в діапазоні від 0 до 5 °C вище від температури обробки розплаву або в діапазоні від 0 до 3 °C вище від температури обробки розплаву.

Спосіб відповідно до будь-якого з вищезгаданих варіантів здійснення можна застосовувати у виготовленні:

емностей для різноманітних галузей застосування, які належать до харчової промисловості, та галузей застосування, які не належать до харчової промисловості;

відлитих полімерних виробів будь-якої форми для застосування в пакуванні, будівництві будівель і споруд, автомобільній промисловості, застосувань в електронній промисловості та виробництві електронних виробів;

екструдованих полімерних виробів будь-якої форми, у тому числі плівок.

ОПИС

Як перший варіант здійснення даного винаходу, який відноситься до полімерів на основі поліпропілену, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с для екструдкування та щонайменше 750 1/с для лиття, або для екструдкування, або для лиття, що становить щонайменше 800, або щонайменше 1000, або щонайменше 2000, або щонайменше 4000, або щонайменше 6000, або щонайменше 10000, або щонайменше 20000, або щонайменше 50000, або щонайменше 75000 і менше за 100000 1/с, переважно від 800 до 70000 1/с, при цьому полімер на основі поліпропілену характеризується MFR від щонайменше 0,3 до 100 г/10 хв., або від 0,3 до 40, або від 1 до 80, переважно від 1 до 30 г/10 хв. і характеризується величиною x від 5 до 25 (рад/с)*(10 хв./г), переважно від 10 до 23 (рад/с)*(10 хв./г), при цьому x дорівнює ω_1 , розділеному на MFR за температури 240 °C.

Як другий варіант здійснення даного винаходу, який відноситься до полімерів на основі поліетилену, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліетилену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 або 1000 1/с для екструдкування та щонайменше 1500 1/с для лиття, або для екструдкування, або для лиття, що становить щонайменше 2000, або щонайменше 4000, або щонайменше 6000, або щонайменше 10000, або щонайменше 20000 і менше за 50000 1/с, переважно від 1000 до 30000 1/с, при цьому полімер на основі поліетилену характеризується MFR від щонайменше 0,08 до 25 г/10 хв. або від 0,1 до 20, переважно від 0,1 до 10 г/10 хв. і характеризується величиною y від 5 до 115 (рад/с)*(10 хв./г), переважно від 10 до 110 (рад/с)*(10 хв./г), у дорівнює ω_1 , розділеному на MFR за температури 190 °C.

В одному варіанті здійснення даного винаходу, який відноситься до полімерів на основі поліестеру, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму за прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с для екструдкування та щонайменше 1500 1/с для лиття, або для екструдкування, або для

лиття, що становить щонайменше 2000, або щонайменше 5000, або щонайменше 10000, або щонайменше 25000, або щонайменше 50000, або щонайменше 75000, або щонайменше 100000 і менше за 160000 1/с і переважно від 1800 до 100000 1/с, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль, або від 46000 до 116000, або від 46000 до 68000 г/моль і характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), переважно від $3E+07$ до $21E+07$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помноженій на ω_1 при вимірюванні за температури 275 °C.

У конкретному варіанті здійснення відповідно до даного винаходу передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття розплавленого полімеру на основі поліестеру у форму для преформи з перетворенням його на преформу та прикладання щодо розплавленого полімеру на основі поліестеру швидкості зсуву біля стінки, що становить 1500 1/с, або щонайменше 2000, або щонайменше 5000, або щонайменше 10000, або щонайменше 25000, або щонайменше 50000, або щонайменше 75000, або щонайменше 100000 і менше за 160000 1/с і переважно від 2000 до 50000 1/с, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль, переважно від 46000 до 68000 г/моль і характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), переважно від $3E+07$ до $21E+07$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помноженій на ω_1 при вимірюванні за температури 275 °C. Цей спосіб може додатково включати двовісне розтягування преформи шляхом роздування з формуванням таким чином ємності.

В іншому конкретному варіанті здійснення відповідно до даного винаходу передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає екструдкування (екструзійно-роздувне формування або виготовлення листів за допомогою екструзії) розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на полімерний виріб, такий як, наприклад, листи або плівка, та прикладання щодо розплавленого полімеру на основі поліестеру швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше 500 1/с, або щонайменше 2000, або щонайменше 5000, або щонайменше 10000, або щонайменше 25000, або щонайменше 50000, або щонайменше 75000, або щонайменше 100000 і менше за 160000 1/с і переважно від 1800 до 100000 1/с, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль, переважно від 46000 до 116000 г/моль і характеризується величиною z від $1,00E+07$ до $2,70E+08$ (г.рад)/(моль.с), переважно від $3E+07$ до $21E+07$ (г.рад)/(моль.с), при цьому z дорівнює MW, помноженій на ω_1 при вимірюванні за температури 275 °C.

Швидкість плинності розплаву є мірою легкості плинності розплавлених полімерів і являє собою типовий індекс для контролю якості термопластичних матеріалів. Початково називана показником плинності розплаву або індексом розплаву (як правило, для поліетилену, але застосовується до ряду матеріалів), стандартним визначенням на сьогодні є масова швидкість плинності розплаву, або MFR, яка являє собою масову витрату, виражену (одиниці CI) в г/10 хв. Альтернативною кількістю є об'ємна витрата, виражена (одиниці CI) в см³/10 хв., називана об'ємною швидкістю плинності розплаву, або MVR. MVR, помножена на густину розплаву (тобто густину матеріалу в розплавленому стані), дає MFR. Значення швидкості плинності розплаву (MFR) полімерів на основі пропілену та поліетилену в указаних вище варіантах здійснення згадані як виражені за допомогою масової витрати (одиниці CI) в г/10 хв. і визначені із застосуванням 2,16 кг за 230 °C для матеріалу на основі поліпропілену та із застосуванням 2,16 кг за 190 °C для матеріалу на основі поліетилену. Див. наступні посилання:

ISO 1133:2005 "Plastics-Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics" ("Пластмаси. Визначення масової швидкості плинності розплаву (MFR) та об'ємної швидкості плинності розплаву (MVR) термопластичних матеріалів")

ASTM D1238-10 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer" ("Стандартний метод визначення швидкостей плинності розплаву термопластичних матеріалів за допомогою екструзійного пластометра").

Значення молекулярної маси (MW) полімеру на основі поліестеру в наведених вище варіантах здійснення являють собою середні значення молекулярної маси, визначені аналізом за допомогою гель-проникної хроматографії (GPC) за наступних умов:

Експериментальні подробиці

Колонки:	PSS PFG Linear M
Розчинник:	HFIP
Температура:	30°C
Швидкість потоку:	1,0 мл/хв.
Об'єм, що вводиться:	25 мкл
Детектор:	M-150-C
Модуль для аналізу даних:	GPC PRO 3.13

Значення ω_1 (рад/с) повинні бути визначені шляхом вимірювання частотної характеристики полімеру за заданої температури шляхом динамічного механічного аналізу в простому зсуві з використанням комерційного ротаційного реометра. Ротаційний реометр повинен бути забезпечений засобами контролю температури навколишнього середовища, такими як камера печі. Динамічне механічне випробування включає прикладання контрольованої коливальної деформації зсуву щодо матеріалу та вимірювання одержаної напруги як функції від частоти зсуву, який прикладається. Зсув фази за реакції на дію напруги та співвідношення амплітуди напруги й амплітуди деформації дають змогу розрахувати динамічні модулі пружності, модуль накопичення ($G'(\omega)$) і модуль втрат ($G''(\omega)$), а також комплексну в'язкість як функцію частоти. Для заданої температури точка перетину між $G'(\omega)$ і $G''(\omega)$ визначає значення ω_1 , яке розуміється без обмеження будь-якою теорією як точка, в якій модуль накопичення починає перевищувати модуль втрат, що означає, що в'язкоеластичний полімер характеризується поведінкою більше як "твердого тіла", ніж як "рідини". У випадках, коли ця точка перетину потрапляє за межі діапазону вимірювань, який забезпечується застосовним вимірювальним обладнанням, відповідне значення точки перетину повинне бути визначене шляхом застосування (не-) лінійної екстраполяції точок даних, одержаних у межах діапазону вимірювань. Це буде особливо, але не виключно, достовірно для точки перетину для матеріалів із полімерних смол. Відповідний протокол вимірювань із розгорткою за частотою для розплавів полімерів включений у додаток А.

Цей додаток також слугує основою для вимірювання ω_1 полімерів на основі поліпропілену або поліетилену.

У простому випадку шляху течії розплаву (тобто каналу) з круглим поперечним перерізом і ньютонівськими матеріалами (тобто такими, які мають постійну в'язкість), швидкість зсуву біля стінки (1/с) впливає з об'ємної швидкості та радіуса каналу згідно з наступним рівнянням:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

де:

Q=об'ємна швидкість

R=радіус каналу.

Для або неньютонівських матеріалів (наприклад, із псевдопластичною течією) та/або для каналів із некруглим перерізом швидкість зсуву біля стінки виводиться з розподілу швидкості всередині каналу, який визначають шляхом застосування чисельного моделювання з вирішенням диференціальних рівнянь із частковими похідними. Значення швидкості зсуву біля стінки, згадувані в даному тексті, визначають із використанням так званої моделі Карро, де рідина Карро являє собою тип узагальненої ньютонівської рідини, де в'язкість, μ_{eff} , залежить від швидкості зсуву, $\dot{\gamma}$, згідно з наступним рівнянням:

$$\mu_{\text{eff}}(\dot{\gamma}) = \mu_{\text{inf}} + (\mu_0 - \mu_{\text{inf}}) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right)^{\frac{n-1}{2}}$$

де: μ_0 , μ_{inf} , λ і n являють собою коефіцієнти матеріалу.

μ_0 =в'язкість за нульової швидкості зсуву (Па.с)

μ_{inf} =в'язкість за нескінченної швидкості зсуву (Па.с)

λ =час релаксації (с)

n =показник ступеня

Знаючи геометрію шляху течії (тобто каналу) та об'ємну швидкість розплаву полімеру за шляхом течії та знаючи вищезгадані чотири коефіцієнти матеріалу, можна вивести швидкість зсуву біля стінки.

Прикладання зсуву можна здійснювати шляхом модифікації шляху течії розплавленого полімеру щодо поперечного перерізу та його довжини таким чином, щоб піддати розплав

полімеру необхідній дії за допомогою зсуву, яка може утворювати необхідну морфологічну структуру або суміш різноманітних морфологічних структур усередині розплаву полімеру. Шлях течії розуміють як увесь шлях, яким повинен пройти розплавлений полімер звідти, де він входить в обладнання для лиття під тиском або екструзії в розплавленому вигляді, і до порожнини форми, застосовної для (напів)кінцевого виробу, або, у випадку способу екструзії, до головки в ній або після неї.

Окрім зсуву, слід відзначити, що модифікація шляху течії розплавленого полімеру часто передбачає плинність розтягу. Плинність розтягу або деформація, яка включає розтяг в'язкого матеріалу, є переважним типом деформації в течіях за сходження та стискання, які відбуваються під час типових операцій обробки полімерів. Аналогічно плинності за зсуву, плинність розтягу, яка схильна до вирівнювання, розтягування та орієнтування полімерних ланцюгів у розплаві, може також забезпечувати кристалізацію, зумовлену плинністю, під час оброблення розплаву.

Властивості потоків полімеру за однонаправленої деформації розтягу зазвичай відображаються на кривій зростання в'язкості за розтягу, яка є графіком, що відображає миттєву (або короткочасну) в'язкість за розтягу залежно від часу для заданої температури та ступеня розтягу, зазвичай побудовану за подвійною логарифмічною шкалою. Крива зростання надає відображення реакції матеріалу на контрольовану деформацію шляхом побудови графіка зміни опору матеріалу плинності (в'язкості) залежно від часу за постійної швидкості розтягу. Графік зростання складений із декількох кривих зростання в'язкості за розтягу для різних швидкостей розтягу, які за малих розтягів схильні накладатися на одну базову криву, що називається обгинальною кривою для лінійної в'язкопружності (LVE). Криві зростання в'язкості за розтягу для смол, які в інших випадках виявляють незначне відхилення від LVE в розплавленому стані, зазвичай виявляють помітні відхилення вгору від LVE за температур, близьких до температури кристалізації, в результаті кристалізації (FIC), зумовленої плинністю. Зі зниженням температури поведінка внаслідок FIC стає вираженою внаслідок відхилень в'язкості за розтягу від LVE, що зростають, які супроводжуються напругами, що зменшуються в точці відхилення від LVE. Отже, поведінка внаслідок FIC полімерної смоли за однонаправленого розтягу звичайно характеризується оцінкою її поведінки за плинності розтягу відносно LVE на графіку зростання за поступово знижуваних значень температури випробування близько до її пікової температури кристалізації розплаву та трохи менше від неї.

Вимірювання за плинності розтягу, яке проводиться близько до температури кристалізації розплаву, потребують, щоб полімерна смола спочатку стала розплавленою за температури, на 10-20 °C вищої від пікової температури розплаву, перед поступовим охолодженням до необхідної температури випробування. Корисно характеризувати поведінку полімеру за кристалізації розплаву залежно від температури перед використанням такої технології, як диференціальна сканувальна калориметрія (DSC) або диференціальний термічний аналіз (DTA), для визначення відповідного діапазону температур розплаву для даної полімерної смоли. Експерименти за плинності розтягу зазвичай проводять на реометрі з контролем розтягу із двома барабанами намотування, такому як прилад Sentmanat Extensional Rheometer (SER), який можна вмістити всередині камери печі комерційного ротаційного реометра, на якому встановлений прилад SER. Для експериментів щодо FIC необхідний суворий контроль температури й точності та мінімальних градієнтів температури всередині зразка та камери печі під час виконання протоколу охолодження зразка й експерименту з розтягування. Відповідний протокол вимірювання для вимірювань FIC для розплавів полімерів за однонаправленого розтягу включений у додаток B.

Таким чином, оскільки модифікація шляху течії та велика кількість операцій обробки полімерів передбачають поєднання як зсуву, так і плинності за розтягу, корисно характеризувати деформації за плинності в більш узагальнених, безрозмірних виразах, таких як числа Дебори та Вайсенберга, які часто використовують для характеристики реологічних властивостей матеріалу.

Число Дебори (De) зумовлює ступінь, до якого виявляється пружність у відповідь на короткочасну деформацію або за зсуву, або за розтягу. Формально число Дебори визначається як відношення характерного часу релаксації рідини до тривалості спостереження під час вимірювання реакції рідини. За більш низьких чисел Дебори матеріал характеризується поведінкою більш текучої речовини зі зв'язаною ньютонівською в'язкою течією. За більш високих чисел Дебори поведінка матеріалу входить у неньютонівський режим, у якому все більше переважає пружність і виявляється поведінка, подібна до твердих речовин.

Число Вайсенберга (Wi) порівнює сили в'язкості із силами пружності рідини в результаті деформації, яка прикладається, або за зсуву, або за розтягу. Формально число Вайсенберга

визначається як добуток характерного часу релаксації рідини та швидкості деформації, яка прикладається. За низьких чисел Вайсенберга деформації є дуже малими або дуже повільними та реакція рідини на дію напруги за зсуву або деформації розтягу прямо пропорційні, що вказує на лінійні в'язкопружні властивості. За більш високих чисел Вайсенберга деформації є великими або швидкими та реакція рідини на дію напруги за зсуву або деформації розтягу не є пропорційними, що вказує на нелінійні в'язкопружні властивості.

Разом ці два безрозмірних числа слугують для характеристики реологічних властивостей рідини з використанням діаграми Піпкіна, яка являє собою графік числа Вайсенберга залежно від числа Дебори для заданого набору умов деформації матеріалу. У випадку плинності за стиску, поширеної в операціях формування, числа Вайсенберга та Дебори часто записують як:

$$Wi = \lambda \dot{\gamma} w;$$

$$De = \lambda / t';$$

де $\lambda (=1/\omega_1)$ являє собою характерний час релаксації розплаву полімеру, а $t' (= \pi R^3 / [8Q])$ являє собою час, необхідний для протікання через звуження на відстані вздовж осі, еквівалентній 4 діаметрам каналу течії.

Визначаючи тепер вибір смол на основі поліпропілену за реакцією на деформації за плинності та характеризуючи вибір у числах Дебори та Вайсенберга, передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму із застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,187 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, або для екструдкування, або для лиття з числами Вайсенберга та Дебори, що становлять відповідно щонайменше 0,2 і 0,4, або щонайменше 0,3 і 0,6, або щонайменше 0,4 і 0,8, або щонайменше 0,5 і 1,0, при цьому полімер на основі поліпропілену характеризується MFR від щонайменше 0,3 до 100 г/10 хв.

Аналогічно для полімерів на основі поліетилену передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліетилену з перетворенням його на (напів)кінцеву форму із застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,75 для лиття, або для екструдкування, або для лиття з числами Вайсенберга та Дебори, що становлять відповідно щонайменше 0,2 і 0,6, або щонайменше 0,3 і 0,9, або щонайменше 0,4 і 1,2, або щонайменше 0,5 і 1,5, при цьому полімер на основі поліетилену характеризується MFR від щонайменше 0,08 до 25 г/10 хв.

І аналогічно для полімерів на основі поліестеру передбачений спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на (напів)кінцеву форму із застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,75 для лиття, або для екструдкування, або для лиття з числами Вайсенберга та Дебори, що становлять відповідно щонайменше 0,4 і 0,8, або щонайменше 0,5 і 1,0, або щонайменше 0,6 і 1,2, або щонайменше 0,75 і 1,5, при цьому полімер на основі поліестеру характеризується MW від 143000 г/моль.

Вважають, що в способах виготовлення полімерного виробу відповідний вибір ключових параметрів обробки дає змогу впливати на властивості кристалізації полімеру: швидкість деформації, температуру обробки, локальний тиск та орієнтацію молекул.

Швидкість деформації за плинності розплаву полімеру на шляху течії повинна бути достатньо значною для запуску реакції кристалізації, що дає змогу матеріалу виявляти більш пружні, ніж в'язкі властивості, під час процесу формування полімерного виробу. Отже, швидкість деформації розплаву полімеру повинна бути порівнянною з величиною, оберненою до його характерного часу релаксації, інакше кажучи, матеріал слід формувати за швидкості обробки, порівнянної з його швидкістю релаксації.

Експерименти з розгорткою за частотою в умовах простого зсуву використовують для визначення частоти переходу для розплаву полімеру за даної температури, придатної для обробки. Ця частота переходу дає вказівку на швидкість деформації, за якої полімер починає характеризуватися поведінкою, більш подібною до твердого тіла (пружного), ніж рідини (в'язкої).

Крім того, розплав полімеру слід обробляти за температури, близької до залежної від тиску температури кристалізації полімерної смоли, інакше кажучи, матеріал слід обробляти за температури, за якої можливе утворення зародків кристалітів при заданому наборі умов тиску обробки та орієнтації молекул. Фізичне явище, яке лежить в основі цього, може полягати в тому,

що, коли полімерний ланцюг починає застигати, його молекулярна рухливість обмежується, тим самим знижуючи його конформаційний ентропійний стан, що полегшує перехід у кристалічний стан. Отже, температура, за якої матеріал починає застигати, задається відсутністю молекулярної рухливості полімерних ланцюгів при заданому наборі робочих умов.

5 Експерименти на розплавах із дилатометром можна застосовувати для визначення Температури кристалізації розплаву залежно від тиску слід визначати з характерних даних PVT даної полімерної смоли. Такі PVT-діаграми зазвичай вимірюють із використанням експериментів на розплаві з дилатометром.

Крім того, локальний тиск на розплав полімеру під час орієнтації молекул, що задається, 10 повинен бути достатньо високим для збільшення температури кристалізації до близької до температури обробки розплаву або такої, що трохи перевищує її, для сприяння утворенню зародків кристалітів. Розплав полімеру слід обробляти за достатньо високого тиску, щоб залежний від тиску зсув за температури кристалізації полімерної смоли знаходився близько до температури обробки операції формування, інакше кажучи, матеріал слід обробляти за тиску, 15 за якого можливе утворення зародків кристалітів при заданому наборі умов температури обробки та орієнтації молекул. Фізичне явище, яке лежить в основі цього, може полягати в тому, що збільшення тиску викликає зменшення вільного об'єму, який оточує полімерні ланцюги, що приводить до зниження конформаційного ентропійного стану та полегшує перехід у кристалічний стан. Це зниження загальної ентропії розплаву дає змогу кристалізації відбуватися 20 за більш високих температур, ніж це відбувалось би в іншому випадку за постійних умов.

На фіг. 1 і 2 показано, як збільшення локального тиску, який прикладається, від 0 до 1600 бар щодо розплаву полімеру на основі PET приводить до підвищення температури кристалізації розплаву полімеру. Шляхом модифікації шляху течії розплаву полімеру таким чином, що локальний тиск зростає, можна збільшувати температуру кристалізації так, щоб вона 25 знаходилась близько до температури обробки розплаву або була трохи вище від неї під час операції обробки ілюстративного полімеру.

Зразки вимірювали за допомогою Rheograph 75 із двома циліндрами 15 мм із використанням одного з двох циліндрів для вимірювання PVT. Вибрали метод ізотермічного випробування.

Для RamaPET температуру кристалізації визначили від 250 °C за тиску навколишнього середовища до 287 °C за 1600 бар. Для Turbo LT температура кристалізації була трохи вищою за тиску навколишнього середовища та 287 °C за 1600 бар.

Нарешті, орієнтація молекул, що прикладається, повинна бути достатньо значною, щоб викликати вирівнювання молекул для полегшення та збільшення швидкості кристалізації. Спосіб формування полімерного виробу повинен задавати достатній ступінь орієнтації молекул 35 серед полімерних ланцюгів, щоб полегшувати кристалізацію, зумовлену/підсилену плинністю, інакше кажучи, матеріал необхідно деформувати таким чином, щоб досягати достатнього ступеня вирівнювання молекул, щоб було можливе утворення зародків кристалітів при заданому наборі умов температури та тиску обробки. Фізичне явище, яке лежить в основі цього, може полягати в тому, що значні напруги зсуву та деформації за плинності розтягу, що 40 створюють високий ступінь витягування та орієнтації полімерних ланцюгів, викликають значне відхилення полімерних ланцюгів від їхньої найбільш імовірної конформації (статистичний клубок) і приводять до зниження конформаційного ентропійного стану, що полегшує перехід у кристалічний стан. Це зниження загальної ентропії розплаву дає змогу кристалізації відбуватися за більш високих температур, ніж це відбувалось би в іншому випадку за постійних умов. 45 Збільшене упорядкування та вирівнювання полімерних ланцюгів також приводить до збільшеної швидкості кристалізації порівняно з ізотропними полімерними ланцюгами.

Для визначення властивостей за кристалізації, зумовленої плинністю, за температур, близьких до температури кристалізації розплаву даної полімерної смоли, можна використовувати реологічні експерименти з розтягом.

Крім того, тепер було встановлено, що локальний тиск, якому піддають розплав полімеру, 50 впливає на рівень зсуву та/або рівень деформації розтягу, необхідні для ефективного утворення всередині розплаву полімеру або окремої, або комбінованої наявності різноманітних типів морфологічних структур. Локальний тиск всередині розплаву полімеру може сприяти збільшенню міжмолекулярного тертя між макромолекулами, наявними всередині розплаву 55 полімеру, таким чином роблячи дію, яка локально прикладається, за допомогою зсуву та/або дію за допомогою деформації розтягу більш ефективною. Оскільки на необхідний рівень дії за допомогою зсуву чинить вплив тиск, за якого прикладають зсув та/або деформацію розтягу, зсув та/або деформацію розтягу можна переважно прикладати за найбільш придатних локальних тисків із тим, щоб морфологічна природа полімеру могла змінюватися найбільш

оптимально щодо розглянутих функціональних характеристик, необхідних у (напів)кінцевому полімерному виробі.

Таким чином, шлях течії розплаву полімеру може бути додатково модифікований залежно від втрати зсуву або приросту деформації розтягу на шляху течії та/або може бути модифікований залежно від втрати локального тиску внаслідок псевдопластичної течії або збільшення локального тиску внаслідок підвищення твердості під впливом деформації розтягу на шляху течії.

Переважаю шлях течії розплаву полімеру може бути модифікований залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від оптимізованої реакції розплаву полімеру на локальний зсув та/або деформацію розтягу, що прикладаються, протягом щонайменше вказаної частини шляху течії. Оптимізована реакція розплаву полімеру розуміється як оптимізована ефективність локального зсуву та/або деформації розтягу, що прикладаються.

Указана модифікація шляху течії полімеру може також включати будь-який тип просторової конфігурації, який забезпечує контроль локального тиску, наявного всередині розплаву полімеру, і за якого буде виконуватися дія за допомогою зсуву та/або розтягу, як відносно поперечного перетину, так і за довжиною шляху течії.

У випадку лиття під тиском (безливникове лиття під тиском або лиття під тиском із роздувом та орієнтуванням), модифікації шляху течії можна досягти, поміж іншим, шляхом пропускання розплавленого полімеру через спеціально спроектовані модифікації гарячих ливникових каналів, такі як профілювання порожнини литного отвору ливника, та/або запірного голчастого клапана, або розміщення вставок всередині системи гарячих ливникових каналів (наприклад, такі геометричні конфігурації, як без обмеження концентричні трубки, зірочки або інші типи геометрій поперечного перерізу та відхилень шляху течії, або зони, які мають зміни діаметра) у вибраних положеннях у гарячих ливникових каналах. Це можна поєднувати з високим тиском лиття або повторюваними циклами стискання та падіння тиску. У випадку екструзії (екструзійно-роздувного формування, виготовлення листів за допомогою екструзії або екструзії з роздуванням плівки) шлях течії розплавленого полімеру можна модифікувати до екструзійної головки, в ній або після неї.

Було несподівано виявлено, що полімери, які мають більш високу MW (у випадку полімерів на основі поліестеру) або більш низьку MFR (у випадку полімерів на основі або поліпропілену, або поліетилену) можуть виявляти поліпшену реакцію на прикладання локального зсуву та/або деформації розтягу. Без обмеження будь-якою теорією очікується, що полімери, які мають більш високу MW (у випадку полімерів на основі поліестеру) або більш низьку MFR (у випадку полімерів на основі або поліпропілену, або поліетилену) виявляють поліпшену реакцію на прикладання локального зсуву та/або деформації розтягу всередині розплаву полімеру.

Крім того, також спостерігали, що починає відігравати роль псевдопластична течія, реологічне явище, за якого в'язкість розплаву полімеру зменшується під час дії за допомогою локального зсуву. Знижена в'язкість призводить до зниження накопичення локального тиску в розплаві полімеру, зумовленого способом виготовлення. Оскільки зменшене накопичення локального тиску впливає на ефективність молекулярного тертя між макромолекулами полімеру, може бути необхідний більш високий рівень зсуву відповідно до характеристик вибраного полімеру за псевдопластичної течії.

Таким чином, у додатковому варіанті здійснення даного винаходу шлях течії розплаву полімеру може бути модифікований обмеженнями шляху течії для досягнення переважного профілю падіння тиску на шляху течії з урахуванням властивостей розплаву полімеру за псевдопластичної течії. Наприклад, може бути спроектована вставка, встановлена в систему гарячих ливникових каналів, така, що може досягатися визначений профіль падіння тиску вздовж шляху течії із заданим зменшенням поперечного перерізу каналу за напрямком до форми, або шляхом включення дуже обмежувальної ділянки всередині шляху течії розплаву полімеру, переважно близько до порожнини форми, що використовується для (напів)кінцевого виробу, або, у випадку процесу екструзії, до головки, в ній або після неї.

Крім того, оскільки не всі полімери однаково чутливі до псевдопластичної течії, у способі згідно з даним винаходом полімер може бути вибраний, модифікований або нещодавно створений не тільки на підставі MW або MFR і відповідного значення ω_1 або чисел Вайсенберга та Дебори, але, крім того, беручи також до уваги чутливість полімеру до псевдопластичної течії.

Полімер на основі поліестеру може являти собою полімер, наприклад, на основі PET, PET із високою характеристичною в'язкістю (XB) або модифікованого PET, PBT (полібутилентерефталат), PGA, PEN або їхньої комбінації та необов'язково може передбачати співполімери, придатні для модифікації фізичних характеристик виробів. Полімер на основі

поліестеру може являти собою ароматичний термопластичний поліестер або аліфатичний термопластичний поліестер. Крім того, полімер на основі поліестеру може являти собою пластмасу, здатну до біологічного розкладання, таку як, наприклад, полімолочна кислота (PLA), поліглікоксиалканати (PHA), поліетиленфураноат (PEF), полібутиленсукцинат (PBS) або полігліколева кислота (PGA).

Полімери на основі поліпропілену (PP) можуть являти собою полімери, наприклад, на основі гомополімерів, блок-співполімерів, статистичних співполімерів і т. д. або їхніх комбінацій і необов'язково можуть передбачати співполімери, придатні для модифікації фізичних характеристик виробів.

Полімер на основі поліетилену може являти собою полімер, наприклад, на основі поліетилену низької густини, високої або надвисокої густини і необов'язково може передбачати співполімери, придатні для модифікації фізичних характеристик виробів.

Матеріал на основі поліпропілену, поліетилену або поліестеру може бути одержаний змішуванням, компаундуванням, використанням маточних розчинів або за допомогою співполімеризації і може частково або повністю бути одержаний із природних ресурсів.

Крім того, полімери, застосовні в даному винаході, можуть містити різноманітні типи добавок, застосовних або індивідуально, або в різноманітних типах комбінацій, у тому числі без обмеження такі добавки, як антиоксиданти, УФ-поглиначі, барвники, забарвлювальні речовини, зародкоутворювальні добавки, наповнювачі та їхні суміші.

Як перша перевага способи згідно з даним винаходом тепер забезпечують прикладання локального зсуву та/або розтягу щодо полімерних матеріалів, які вибрані так, щоб виявляти поліпшену реакцію щодо морфологічних змін, які можуть відбуватися в розплаві полімеру за прикладання локального зсуву та/або впливу деформації розтягу. Ці морфологічні зміни можуть включати одиночні та/або об'єднані переваги збільшеного вирівнювання макромолекул, орієнтації макромолекулярних ланцюгів, утворення попередників та/або центрів кристалізації, сферолітів та утворення різноманітних типів кристалічних морфологій.

Крім того, способи згідно з даним винаходом забезпечують одержання ємностей із більш великими об'ємами для заданої ваги використовуваного полімеру порівняно з попереднім рівнем техніки. Крім того, спосіб за даним винаходом може забезпечувати вироби, зокрема ємності з такою ж або більш високою стабільністю розмірів, такими ж або ліпшими бар'єрними властивостями щодо газів та/або води (що виключають потребу в додаткових бар'єрних розчинах), такою ж або більш високою ударною міцністю або такою ж або більш високою термостійкістю порівняно з виробами з попереднього рівня техніки, що мають таку ж або більшу товщину стінок.

Способи за даним винаходом можуть також забезпечити виготовлення ємностей, які піддаються меншому стисканню та/або меншій кристалізації за дії тепла, наприклад, у застосуваннях із гарячим заповненням порівняно з попереднім рівнем техніки.

За прикладання відповідних зсуву та/або деформації розтягу за відповідного локального тиску в комбінації з відповідним полімером, який (напів)кристалізується, як описано в наведених вище варіантах здійснення, молекули розплаву полімеру можуть (частково) вирівнюватися, та/або орієнтуватися, та/або виявляти кристалізацію так, що одержаний (напів)кінцевий виріб може показувати фракції різноманітних морфологічних структур, таких як окрема та/або комбінована наявність вирівнювання макромолекул, аморфної орієнтації макромолекулярних ланцюгів, утворення попередників та/або центрів кристалізації, сферолітів, утворення різноманітних типів кристалічних морфологій. Інакше кажучи, комбінація локального тиску, що прикладається, та/або локального зсуву, що прикладається, та/або деформації розтягу повинна бути достатньо високою для утворення різноманітних згаданих морфологічних фракцій, правильний вибір найбільш придатної смоли повинен забезпечити, щоб полімер реагував найбільш оптимально на прикладання локального зсуву та/або вплив деформації розтягу.

Відповідно до принципу кристалізації, зумовленої плинністю, очікується, що все більш високі напруги приводять до більшого створення різноманітних типів морфологічних структур усередині розплаву полімеру, таких як без обмеження вирівнювання макромолекул, орієнтація макромолекулярних ланцюгів, попередників, центрів кристалізації, сферолітів і різноманітних форм кристалічних структур.

Полімерні ланцюги можуть вирівнюватися або орієнтуватися. Залежно від температури та ступеня деформації та/або зовнішнього підсилення ступінь орієнтації може змінитися та може приводити до кристалізації. Однак орієнтація не передбачає кристалічність. Полімери можуть бути аморфними та при цьому орієнтованими.

Кристалізація полімерів являє собою процес, пов'язаний із частковим вирівнюванням їхніх молекулярних ланцюгів. Утворення попередників або центрів кристалізації є першою стадією в

утворенні або нової термодинамічної фази, або нової структури через самозбирання або самоорганізацію. Утворення центрів кристалізації починається з малих, нанометрових розмірів ділянок, у яких у результаті теплового руху деякі ланцюги або їхні сегменти виявляються паралельними. Ці зародки можуть або розпадатися, якщо тепловий рух руйнує молекулярний

5 порядок, або рости далі, якщо розмір зерна перевищує деяке критичне значення.

Ріст кристалічних ділянок переважно відбувається в напрямку найбільшого градієнта температури та стримується зверху та знизу пластинок аморфними укладеними частинами на цих поверхнях. У випадку значного градієнта ріст має однонаправлений, дендритний характер. Однак якщо розподіл температури є ізотропним та статичним, то пластинки ростуть радіально

10 та утворюють більш великі квазісферичні агрегати, називані сферолітами. Сфероліти мають розмір від приблизно 1 до 100 мікрометрів і утворюють велике розмаїття забарвлених рисунків під час спостереження між схрещеними поляризаторами в оптичний мікроскоп, які часто включають рисунок "мальтійський хрест" та інші поляризаційні явища, зумовлені вирівнюванням молекул усередині окремої пластинки сфероліта.

15 Ключовий параметр для кристалізації, зумовленої плинністю, пов'язаний із так званим рівнем нормального критичного зсуву, вище від якого досягається повне витягування полімерного ланцюга за атмосферного тиску та за заданої стандартної температури. Із сукупності наукової літератури була виведена загальна формула для даного критичного зсуву: $Cs = 3 \cdot Mw \cdot \omega_1 / Me$, де Mw середньомолекулярна маса полімеру; ω_1 : точка перетину між

20 модулем накопичення $G'(\omega)$ і модулем втрат $G''(\omega)$, і Me : молекулярна маса ланцюгів, що переплітаються.

Крім того, спостерігається, що за прикладання рівнів зсуву з різною інтенсивністю можна одержувати вироби з різноманітною морфологічною структурою. Як приклад, спостерігали, що за дії на розплав полімеру за допомогою рівня зсуву, який (значно) перевищує рівень

25 критичного зсуву, одержаний виріб може одержати морфологічну структуру, яка може також містити фракцію сферолітів, що є квазісферичними напівкристалічними агрегатами всередині (орієнтованої) аморфної полімерної матриці, та/або фракцію стрижнеподібних кристалічних структур, та/або фракцію кристалічних структур типу "шиш-кебаб".

У додатковому варіанті здійснення даний винахід передбачає способи, які мають метою знизити критичний зсув, щоб більш легко досягати рівнів зсуву, за яких всередині розплаву

30 полімеру створюються різноманітні морфологічні структури, або через вибір найбільш придатного полімеру, або через модифікацію наявних або створення нових розроблених полімерів.

Як пояснювалося вище, оскільки нова виведена загальна формула для критичного зсуву являє собою $Cs = 3 \cdot MW \cdot \omega_1 / ME$, якщо брати в розрахунок, що ω_1 зменшується зі збільшенням молекулярної маси, вибір полімерного матеріалу на основі поліпропілену, на основі поліетилену або на основі поліестеру, що має придатне вікно для відповідних MFR або MW і відповідних величин x , або y , або z , якщо необхідно брати в розрахунок також чутливість полімеру до

40 псевдопластичної течії, а також локальний тиск, якому піддається розплав полімеру на шляху течії, може привести до способу виготовлення, де вибраний полімер піддають придатному рівню зсуву менше або більше за критичний зсув для створення однієї або комбінованих фракцій із вирівнюванням макромолекул, орієнтацією макромолекулярних ланцюгів, утворенням попередників та/або центрів кристалізації, сферолітів та утворенням різноманітних типів кристалічних морфологій.

Крім того, шлях течії розплаву полімеру можна модифікувати залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначений залежно від необхідного критичного зсуву протягом щонайменше

45 вказаної частини шляху течії. Переважно профіль локального тиску визначається залежно від критичного зсуву, одержуваного в робочих межах технології виготовлення полімеру.

У випадку лиття під тиском із роздувом та орієнтуванням рівень зсуву слід вибирати так, щоб виготовлена преформа одержала морфологічну структуру, яка забезпечує оптимальний баланс між різноманітними морфологічними фракціями, створюваними дією за допомогою

50 локального зсуву, та можливістю формувати з роздувом і розтягуванням преформи в її кінцеву форму, що являє собою пляшку.

У таблицях 1, 2 і 3 проілюстрований критичний зсув залежно від локального тиску, що прикладається, на шляху течії розплаву полімеру для відповідно ряду смол на основі PE, PP і PET. Наприклад, якщо розплав Turbo LT піддають локальному тиску на шляху течії, що становить 1000 бар, то прикладання швидкості зсуву біля стінки, що становить щонайменше

60 3512 1/с, може піддати розплав полімеру зсуву, вищому за його критичний зсув, і може зумовлювати створення комбінованих фракцій із вирівнюванням макромолекул, орієнтацією

макромолекулярних ланцюгів, утворенням попередників та/або центрів кристалізації, аж до сферолітів та утворенням різноманітних типів кристалічних морфологій.

Таблиця 1

Тип	Смола	Постачальник	Mw (г/моль)	Me (г/моль)	ω_1 (рад/с) за 190°C	Cs (1/с) за атм. тиску	Зміна Cs як функція від локального тиску				
							200 (бар)	400 (бар)	600 (бар)	800 (бар)	1000 (бар)
PE	MB6561	Borealis	112800	1000	78	26395	21611	17693	14486	11860	9710
PE	BB2581	Borealis	159800	1000	12	5897	4828	3953	3236	2650	2169

5

Таблиця 2

Тип	Смола	Постачальник	Mw (г/моль)	Me (г/моль)	ω_1 (рад/с) за 240°C	Cs (1/с) за атм. тиску	Зміна Cs як функція від локального тиску				
							200 (бар)	400 (бар)	600 (бар)	800 (бар)	1000 (бар)
PP	BH374MO	Borealis	170200	4000	753	96120	61903	39869	25677	16537	10650
PP	RB206MO	Borealis	322200	4000	31	7588	4887	3147	2027	1305	841

10

Таблиця 3

Тип	Смола	Постачальник	Mw (г/моль)	Me (г/моль)	ω_1 (рад/с) за 275°C	Cs (1/с) за атм. тиску	Зміна Cs як функція від локального тиску				
							200 (бар)	400 (бар)	600 (бар)	800 (бар)	1000 (бар)
PET	Ramapet L1	Inderama	37192	1060	3663	385568	156760	63734	25912	10535	4285
PET	Turbo LT	M&G	50500	1060	2212	316149	128537	52259	21247	8638	3512
PET	RelpetH7761	Rehance	51650	1060	1744	254937	103649	42141	17133	6966	2832
PET	Ramapet R1	Inderama	57800	1060	1176	192392	78221	31802	12930	5257	2137
PET	Florespet L30	DuPont	115947	1060	536	175791	71471	29658	11814	4803	1953

Визначення наявності та типів морфологічних фракцій, таких як орієнтовані аморфні або (напів)кристалічні структури, можна здійснювати будь-яким придатним способом, відомим із рівня техніки, або в одиночному, або в комбінованому застосуванні, таким як, наприклад, способи на основі розсіювання світла, капілярна реологія, диференціальна сканувальна калориметрія, рентгеноструктурний аналіз (WAXS, SAXS), аналіз густини, аналіз подвійного променезаломлення і т. д. Якщо необхідно, потрібно об'єднати доступні аналітичні методи визначення характеристик для демонстрації наявності різноманітних морфологічних структур, наявних у кінцевому полімерному виробі.

У додатковому варіанті здійснення відповідно до даного винаходу полімерні матеріали на основі поліпропілену (PP), на основі поліетилену (PE) або на основі поліестеру, які не мають придатних характеристик щодо відповідних MFR або MW і відповідних величин x, або y, або z, можна модифікувати так, щоб одержати придатні характеристики для одержання поліпшеної реакції на вплив за допомогою локального зсуву з урахуванням досягнення необхідних морфологічних змін у (напів)кінцевому полімерному виробі.

Модифікацію Mw або MFR можна здійснювати шляхом змішування фракцій полімерів із різними молекулярною масою/MFR. Зокрема, для матеріалів на основі поліестеру очікується, що додавання фракції з високою Mw до полімеру з більш низькою Mw значно знизить ω_1 без значного збільшення MW одержаної суміші. Для полімерів поліпропілену та поліетилену додавання фракції з більш низькою MFR до полімеру з більш високою MFR буде приводити до аналогічного зниження ω_1 без значного зниження MFR одержаної суміші. У зв'язку з цим можна розробити придатні полімери з бімодальним або навіть мультимодальним розподілом.

Як можна зрозуміти з поясненої вище формули для критичного зсуву, зменшення ω_1 без значного збільшення MW значно зменшить критичний зсув суміші полімерів, що приведе до

того, що рівень зсуву, необхідний для одержання бажаної морфологічної структури в полімерному виробі, стає більш легко досяжним. Як відомо з рівня техніки, змішування полімерних матеріалів можна здійснювати простим змішуванням вагових частин перед введенням в обладнання для лиття під тиском або екструзії, використанням маточних розчинів, компаундуванням різноманітних полімерів разом і т. д.

Зрозуміло, що, окрім модифікації наявних полімерів, можна розробляти нові полімерні матеріали для задоволення потреб щодо MW або MFR і ω_1 , чутливості до псевдопластичної течії і т. д. для одержання поліпшеної реакції щодо морфологічних змін, які можуть відбуватися в розплаві полімеру за прикладання дії за допомогою локального зсуву, у тому числі окремих та/або комбінованих переваг підвищеного вирівнювання макромолекул, орієнтації полімерних ланцюгів, утворення попередників та/або центрів кристалізації, сферолітів і утворення різноманітних типів кристалічних морфологій.

Було також несподівано виявлено, що дія на розплав полімеру за допомогою рівнів зсуву вище та значно вище, ніж рівень критичного зсуву, може приводити до більш переважної наявності морфологічних фракцій, що характеризуються як попередники, центри кристалізації, сфероліти або кристалоподібні фракції. У випадку, наприклад, безлифнікового лиття під тиском можна одержувати кінцевий виріб, який має високу термостійкість, бар'єрні властивості та механічну жорсткість. Однак у крайньому випадку одержаний полімерний напівкінцевий виріб може досягати надмірної наявності вказаних морфологічних фракцій, так, що кінцеві стадії, такі як формування роздувом у випадку преформ, можуть бути або значно ускладнені, або можуть навіть стати вже нездійсненними в традиційних робочих умовах виготовлення.

Полімерні вироби, виготовлені відповідно до даного винаходу, можуть мати порівнянну або ліпшу термостійкість, бар'єрні властивості та механічну жорсткість порівняно з виробами того ж типу з попереднього рівня техніки.

Наприклад, у випадку типу пляшки для газованих безалкогольних напоїв (CSD) об'ємом 500 мл характеристики пляшки, виготовленої литтям під тиском із роздувом і орієнтуванням із PET, як вибрано відповідно до даного винаходу, можуть бути наступними:

- вага становить 24 або менше, отже, має відношення вага/об'єм 0,0480 г/мл або менше, при цьому відповідає наступним характеристикам:

- максимальне навантаження: +/- 20 кг або більше (згідно з методиками cfr ISBT: Міжнародне товариство технологів із виробництва напоїв (International Society of Beverage Technologists));

- тиск розриву: +/- 10 бар або більше;

- CO₂: втрата становить 17,5 % або менше протягом 10 тижнів за температури навколишнього середовища (22 °C);

- теплове розширення становить 2,5 % або менше згідно з випробуванням на термостійкість cfr ISBT.

Те ж у випадку типу пляшки для газованих безалкогольних напоїв (CSD) об'ємом 1500 мл, виготовленої з PET:

- вага становить 40 г або менше, отже, має відношення вага/об'єм 0,0267 г/мл або менше, при цьому відповідає наступним характеристикам:

- максимальне навантаження: +/- 20 кг або більше (згідно з методиками cfr ISBT: Міжнародне товариство технологів із виробництва напоїв (International Society of Beverage Technologists));

- тиск розриву: +/- 10 бар або більше;

- CO₂: втрата становить 17,5 % або менше протягом 12 тижнів за температури навколишнього середовища (22 °C);

- теплове розширення становить 2,5 % або менше згідно з випробуванням на термостійкість cfr ISBT.

Ще один приклад застосування способу відповідно до даного винаходу відноситься до ємностей із HDPE, виготовлених екструзійно-роздувним формуванням, у яких відсутність значного розтягування під час формування роздувом приводить до низького ступеня орієнтації молекул усередині ємності. Надання більш високого ступеня орієнтації всередині преформи та потім одержаної екструзією з роздуванням пляшки може приводити до додаткових поліпшень функціональних характеристик.

Ще один приклад відноситься до термоформованих полімерних лотків, у яких відсутність високого ступеня витягування потребує застосування окремих бар'єрних плівок для поліпшення характеристик щодо проникності. Надання поліпшеної морфологічної структури в екструдованому полімерному листі, який буде застосовуватися для наступного виготовлення термоформованого лотка, може приводити до поліпшених бар'єрних характеристик.

Ще один приклад відноситься до застосування емностей із PET для продуктів, які являють собою газовані напої, в географічних областях із більш жорсткими умовами навколишнього середовища. Комерційний строк придатності таких продуктів зазвичай обмежений втратою діоксиду вуглецю (CO₂), що приводить до відмови споживачів від продукту внаслідок його "прісного" смаку. Традиційне вирішення включало б застосування вироблених із високою якістю полімерів у комбінації з іншими технологіями виготовлення, які поліпшують бар'єрні властивості, такими як нанесення різноманітних типів внутрішніх та/або зовнішніх покриттів. Однак зрозуміло, що такі вирішення мають ціну високих як екологічних, так і економічних втрат, отже, вже не є переважними з огляду на проблеми екологічної раціональності, що виникають. Більш оптимальне вирішення включало б введення контрольованих змін у морфологічну структуру PET, які позитивно впливають на підвищення бар'єрних властивостей, при цьому знижуючи або навіть виключаючи потребу в традиційних технічних рішеннях.

Як згадувалось раніше, перевагою даного винаходу є також те, що він зменшує конструктивні обмеження щодо отвору горлечка під час виготовлення емностей великого об'єму при литті під тиском із роздувом і орієнтуванням. Оскільки кожен полімер має максимальний ступінь розтягування, який слід враховувати з огляду на можливі проблеми з надмірним розтягуванням і утворенням мікроскопічних дефектів усередині кінцевої одержаної емності, існує обмеження щодо максимального розміру емності, якого можна досягти для заданого діаметра отвору горлечка. Даний винахід може забезпечити зміну морфологічної структури полімерного виробу так, що ступені розтягування, що досягаються під час формування роздувом, можуть бути змінені і що обмеження, які виникають на сьогодні, можуть бути зменшені.

Повинно бути зрозуміло, що згадані вище приклади наведені як ілюстрації і жодним чином не передбачаються як такі, що обмежують переваги, які потенційно виникають у результаті досягнення поліпшеної морфологічної структури всередині (напів)кінцевого полімерного виробу.

У таблицях 4, 5 і 6 нижче проілюстровані конкретні варіанти здійснення відповідно до даного винаходу щодо придатних рівнів зсуву, MFR, MW і величин x, y, z для полімерних матеріалів на основі PP, PE і поліестеру відповідно та різноманітних способів виготовлення полімерних виробів. У цій таблиці також згадані приклади комерційно доступних полімерних смол, вибраних для застосування в способах виготовлення полімерних виробів згідно з даним винаходом.

Таблиця 4

				Спосіб		ISBM	DI	EBM	ЕКСТРУЗІЯ ЛИСТА
PP	Швидкість потоку розплаву	Мін.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 230°C; 2.16 кг	г/10 хв.	0.3	0.3	0.3	0.3
		Макс.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 230°C; 2.16 кг	г/10 хв.	40	100	40	40
		Оптималь.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 230°C; 2.16 кг	г/10 хв.	1-30	2-80	1-30	1-30
	Величина x	Мін.	x=w1/MFR	Визначення G' і G'' екстраполяція за необхідності	(рад/с)* (10 хв./г) за 240°C	5	5	5	5
		Макс.				25	25	25	25
		Оптималь.				10-23	10-23	10-23	10-23
	Зсув	Мін.	Швидкість зсуву біля стінки	Модель Карро	с-1	750	750	500	750
		Макс.				100000	100000	100000	100000
		Оптималь.				800-70000	800-70000	800-70000	800-70000
	Положення					Порожнина гарячих ливнякових каналів	Порожнина гарячих ливнякових каналів	Перед або після екструзійної головки	Перед або після екструзійної головки
	Геометрія					Усі типи	Усі типи	Усі типи	Усі типи
	Швидкість лиття	Мін.	см ³ /с			3	3		
		Макс.				50	90		
		Оптималь.				10-30	10-80		
	Тиск лиття	Мін.	бар			200	200		
		Макс.				3000	5000		
		Оптималь.				400-2500	400-4000		
	Зразки смоли					Borealis RF365MO	Borealis BH374MO	Borealis RB206MO	Borealis RF365MO

Таблиця 5

				Спосіб		ISBM	DI	EBM	ЕКСТРУЗІЯ ЛІСТА
PE	Швидкість потоку розплаву	Мін.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 190°C, 2,16 кг	г/10 хв.	0,08	0,08	0,08	0,08
		Макс.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 190°C, 2,16 кг	г/10 хв.	25	25	25	25
		Оптимал.	MFR	ISO1133/ASTM D1238 190°C, 2,16 кг	г/10 хв.	0,1-10	0,1-20	0,1-10	0,1-10
	Величина у	Мін.	у=w1/MFR	Визначення G' і G''+ екстраполяція за необхідності	(рад/с) ² (10 хв./г) за 190°C	5	5	5	5
		Макс.				115	115	115	115
		Оптимал.				10-110	10-110	10-110	10-110
	Зсув	Мін.	Швидкість зсуву біля стінки	Модель Карро	с-1	1500	1500	500	1000
		Макс.				50000	50000	50000	50000
		Оптимал.				1800-30000	1800-30000	1800-30000	1800-30000
	Положення					Порожнина гарячих ливникових каналів	Порожнина гарячих ливникових каналів	Перед або після екструзійної головки	Перед або після екструзійної головки
	Геометрія					Усі типи	Усі типи	Усі типи	Усі типи
	Швидкість лиття	Мін.	см3/с			3	3		
		Макс.				50	90		
		Оптимал.				10-30	10-80		
	Тиск лиття	Мін.	бар			200	200		
		Макс.				3000	5000		
		Оптимал.				400-2500	400-4000		
	Зразки смоли					Borealis MB6561	Borealis MB6561	Borealis BB2581	Borealis Borstar FB1370

5

Таблиця 6

				Спосіб		ISBM	DI	EBM	ЕКСТРУЗІЯ ЛІСТА
PET	Характеристична в'язкість/ Молекулярна маса	Мін.	IV	ASTM D4603	длг	0,62	0,58	0,8	0,58
		Макс.	Mw	GPC	г/моль	40000	35000	56700	35000
			IV	ASTM D4603	длг	1,33	1,5	1,5	1,5
		Оптимал.	Mw	GPC	г/моль	120000	143000	143000	143000
			IV	ASTM D4603	длг	0,7-0,9	0,7-0,9	0,9-1,3	0,7-1,3
	Величина z	Мін.	z = Mw/w1	Визначення G' і G''+ екстраполяція за необхідності	(г*рад/ (моль*с) за 275°C	1,00E+07	1,00E+07	1,00E+07	1,00E+07
		Макс.				2,70E+08	2,70E+08	2,70E+08	2,70E+08
		Оптимал.				3E+07-21E+07	3E+07-21E+07	3E+07-21E+07	3E+07-21E+07
	Зсув	Мін.	Швидкість зсуву біля стінки	Модель Карро	с-1	1500	1500	500	1000
		Макс.				160000	160000	160000	160000
		Оптимал.				1800-100000	1800-100000	1800-100000	1800-100000
	Положення					Порожнина гарячих ливникових каналів	Порожнина гарячих ливникових каналів	Перед або після екструзійної головки	Перед або після екструзійної головки
	Геометрія					Усі типи	Усі типи	Усі типи	Усі типи
	Швидкість лиття	Мін.	см3/с			3	3		
		Макс.				50	90		
		Оптимал.				10-30	10-80		
	Тиск лиття	Мін.	бар			200	200		
		Макс.				3000	5000		
		Оптимал.				400-2500	400-4000		
	Зразки смоли					M&G Turbo LT Ramapet R1 Relpet R7761	Ramapet LI Dufer Flessenpet 1.3	Invisio Polycklar EBM	M&G Cleanuf T95

Додаток А. Експерименти з розгорткою за частотою для розплавів полімерів. Протокол вимірювань

10

1. Галузь

Даний протокол можна застосовувати для напівкристалічних полімерів у розплавленому стані.

2. Підготовка зразків

а. Висушування гігроскопічної полімерної смоли

Полімерні смоли, які є гігроскопічними за природою, спочатку повинні бути висушені перед розплавленням для запобігання надмірному утворенню пухирців і порожнин під час процесу плавлення. Дані зразки полімерів слід висушувати у вакуумній печі протягом щонайменше 20 годин за температури 140 °C і за тиску менш ніж 25 мбар. Після виймання з вакуумної печі зразки смоли слід помістити та зберігати в ексикаторі.

b. Зразок пласкої плівки

Пласкі полімерні плівки одержують шляхом екструзії плівки або формування під тиском. Екструдовані плівки слід відпалювати протягом проміжку часу 12 годин у печі за температури, на 5-20 °C нижчої від пікової температури плавлення смоли. Одержані формуванням під тиском плівки слід пресувати в гідравлічному пресі за температури, на 10-30 °C вищої від пікової температури плавлення полімерної смоли, протягом періоду 5-10 хвилин за стискального навантаження 20000 фунтів. Зразки плівок слід формувати в пласкій формі багатошарового типу між високотемпературними плівками, які сприяють розніманню форми, з PTFE або подібного матеріалу. Типове гніздо прес-форми має товщину 2 мм та діаметр 4 см. Після завантаження у форму зразка смоли стиснуту форму встановлюють між нагрівальними плитами гідравлічного преса протягом приблизно однієї хвилини перед прикладанням щодо форми тиску, щоб забезпечити полімерній смолі розплавлення та розм'якшення. Потім поступово збільшують тиск плит до навантаження щонайменше 10000 фунтів. Через 10 хвилин прес відкривають і стиснуту форму виймають і залишають охолоджуватися до кімнатної температури.

c. Нарізання зразків

Зразки діаметром 25 мм вирізають із пласких зразків плівки з використанням кільцевого різального штампа. Слід упевнитися, що зразок не містить яких-небудь домішок або пухирців повітря.

3. Використання випробувальних форм у вигляді паралельних плит для розгортки частоти на ротаційному реометрі

Користувач повинен бути навчений та ознайомлений із технікою безпеки та робочими процедурами на ротаційному реометрі. Експерименти з розгорткою зсуву частоти слід здійснювати з пристосуваннями у вигляді паралельних пластин або альтернативно з пристосуваннями у вигляді конуса та пластини. Наступний протокол випробувань описує роботу з пристосуваннями у вигляді паралельних пластин діаметром 25 мм, застосовними на комерційному ротаційному реометрі, оснащеному камерою печі. Користувач повинен носити відповідні засоби захисту рук і шкіри для запобігання травмуванню гарячими поверхнями пристосувань і камери печі.

Схема проведення випробувань

Відкрийте камеру печі та обережно встановіть верхню та нижню випробувальні форми у вигляді паралельних пластин діаметром 25 мм на ротаційний реометр. Огляньте поверхні пластин і впевніться, що вони чисті та не містять пилу й іншого подібного залишкового забруднення.

У програмному забезпеченні для керування реометром упевніться, що двигун інструмента та протокол випробувань працюють у динамічному коливальному режимі роботи та що в налаштуваннях випробувальних форм вибрані випробувальні форми у вигляді паралельних пластин діаметром 25 мм.

У програмному забезпеченні для керування реометром виберіть протокол випробувань для динамічної розгортки частоти з контролем напруги. Відредагуйте параметри протоколу випробувань шляхом введення бажаного діапазону частот (наприклад, від 0,1 до 200 рад/с), амплітуди напруги (наприклад, 10 % або менше) та кількості точок даних, збираних на декадну смугу частот (наприклад, щонайменше 5 точок на декаду).

Обережно опустіть верхню пластину так, щоб між верхньою і нижньою пластинами був проміжок приблизно 1 мм.

Закрийте камеру печі та в програмному забезпеченні для керування реометром задайте бажану температуру випробувань для розплаву полімеру (наприклад, для розплавів смол на основі поліестеру зазвичай використовують температури випробувань, що становлять 265 °C, 275 °C і 285 °C). Якщо розплавлена полімерна смола піддається окисненню та/або розкладанню під час випробувань за бажаної температури випробувань або набору температур або протягом тривалого проміжку часу за знаходження в розплавленому стані, під час випробувань у камері печі слід використовувати атмосферу інертного газу, такого як газоподібний азот.

Забезпечте пристосуванням врівноваження за бажаної температури випробувань протягом періоду, що становить щонайменше 10 хвилин, перед виконанням протоколу випробувань.

Установка нульового проміжку та завантаження зразка

Після забезпечення врівноваження пристосувань у вигляді верхньої та нижньої пластин за бажаної температури випробувань виберіть функцію автоматичного нульового проміжку в програмному забезпеченні для керування реометром для встановлення еталонного проміжку між пристосуваннями верхньої та нижньої пластин. Після встановлення еталонного нульового проміжку, якщо програмне забезпечення керування сконфігуровано для виконання цього, виберіть опцію компенсації температури для випробувальних пристосувань так, щоб програмне забезпечення могло автоматично компенсувати будь-які відмінності внаслідок теплового розширення в еталонному проміжку для наступних випробувань, здійснюваних за інших температур.

Зі встановленим еталонним нульовим проміжком встановіть проміжок між верхньою та нижньою пластинами на відстані 3 мм.

Відкрийте камеру печі та за допомогою комплекту пінцетів обережно відцентруйте та помістіть диск зразка діаметром 25 мм на нижню пластину.

Закрийте камеру печі та забезпечте врівноваження температури печі.

Поступово обережно встановіть проміжок на відстань 1,025 мм, щоб запобігти надмірним значенням нормальної сили під час стискання зразка полімеру. Якщо керування встановленням проміжку автоматизовано в програмному забезпеченні для керування реометром, обов'язково встановіть межі значень нормальної сили у визначеній шкалі діапазону зусиль перетворювача для запобігання пошкодженню інструмента та перетворювача.

Після досягнення проміжку 1,025 мм забезпечте повне зменшення нормальної сили.

Після повного зменшення нормальної сили відкрийте камеру печі й обережно обріжте надлишковий матеріал довкола країв пластин за допомогою інструмента для обрізання. Рекомендується плоский, м'який металевий інструмент для обрізання, виготовлений із латуні або алюмінію, щоб запобігти пошкодженню країв пластин під час процедури обрізання. Після обрізання краї розплавленого зразка повинні бути на одному рівні з краями верхньої та нижньої круглих пластин.

Після завершення процедури обрізання закрийте камеру печі та забезпечте врівноваження температури в камері печі.

Після врівноваження температури та повного зменшення нормальної сили встановіть проміжок на відстань 1,000 мм, а потім забезпечте повне зменшення нормальної сили.

Виконання випробування

Після врівноваження температури та повного зменшення нормальної сили почніть випробування із застосуванням програмного забезпечення для керування реометром.

Після завершення експерименту з розгорткою частоти за бажаної температури випробувань.

Якщо потрібно здійснити наступне випробування на тому ж зразку за іншої температури випробувань, забезпечте повне зменшення нормальної сили перед зміною температури випробувань. Після повного зменшення нормальної сили змініть температуру випробувань, потім забезпечте врівноваження температури протягом щонайменше 10 хвилин і повне зменшення нормальної сили перед початком наступного випробування на тому ж зразку матеріалу.

Після завершення випробування

Після завершення випробування відкрийте піч.

Обережно підніміть особливо обережно верхню пластину, щоб не перевищити межі нормальної сили перетворювача.

Після повного відокремлення пластин обережно видаліть будь-який залишковий матеріал із пластин за допомогою латунного або алюмінієвого скребка та потім протріть поверхню пластин начисто за допомогою тканини або лабораторної серветки. Під час очищення будьте обережними, щоб не перевантажити перетворювач реометра.

4. Посилання

ISO 6721-10:1997(E): "Plastics-Determination of dynamic mechanical properties-Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer" Zeichner, G.R., Patel, P.D., Proc. 2nd World Congr. Chem. Eng. 6, 373 (1981).

Додаток В Вимірювання щодо кристалізації, зумовленої плинністю, для розплавів полімерів за однонаправленого розтягу. Протокол вимірювань

1. Галузь

Даний протокол можна застосовувати для напівкристалічних полімерів у розплавленому стані.

2. Підготовка зразків

а. Висушування гіроскопічної полімерної смоли

Полімерні смоли, які є гігроскопічними за природою, спочатку повинні бути висушені перед розплавленням для запобігання надмірному утворенню пухирців і порожнин під час процесу плавлення. Дані зразки полімерів слід висушувати у вакуумній печі протягом щонайменше 20 годин за температури 140 °C і за тиску менш ніж 25 мбар. Після виймання з вакуумної печі зразки смоли слід помістити та зберігати в ексикаторі.

b. Зразок пласкої плівки

Пласкі полімерні плівки одержують шляхом екструзії плівки або формування під тиском. Екструдовані плівки слід відпалювати протягом проміжку часу 12 годин у печі за температури, на 5-20 °C нижчої від пікової температури плавлення смоли. Одержані формуванням під тиском плівки слід пресувати в гідравлічному пресі за температури, на 10-30 °C вищої від пікової температури плавлення полімерної смоли, протягом періоду 5-10 хвилин за стискального навантаження 20000 фунтів. Зразки плівок слід формувати в пласкій формі багатошарового типу між високотемпературними плівками, які сприяють розніманню форми, з PTFE або подібного матеріалу. Форма повинна бути товщиною 0,5-0,8 мм із мінімальними розмірами порожнини 100 мм x 100 мм. Після завантаження у форму зразка смоли стиснуту форму встановлюють між плитами гідравлічного преса, які нагріваються, протягом приблизно однієї хвилини перед прикладанням щодо форми тиску, щоб забезпечити полімерній смолі розплавлення та розм'якшення. Потім поступово збільшують тиск плит до навантаження щонайменше 10000 фунтів. Через 10 хвилин прес відкривають і стиснуту форму виймають і залишають поступово охолоджуватися до кімнатної температури.

c. Нарізання зразків

Смуги шириною приблизно 15-18 вирізають із пласких плівок зразків із застосуванням лабораторних ножиць. Потім зразки нарізають до ширини за допомогою гільйотинного ножа з двома паралельними лезами з типовою шириною зразків у діапазоні від 3 до 13 мм. Упевніться, що вирізаний зразок не містить яких-небудь домішок або пухирців повітря.

3. Використання приладу SER для вимірювань короточасної в'язкості за розтягу

SER являє собою знімне пристосування для застосування на комерційному ротаційному реометрі, оснащеному камерою печі зі штучним кліматом. Користувач повинен бути навчений і ознайомлений із технікою безпеки та робочими процедурами на базовій системі реометра та пристосуванні SER. На наступних стадіях викладено, як працювати на SER за умов незмінної/постійної швидкості деформації Генкі з розплавами полімерів.

Схема проведення випробувань

У програмному забезпеченні для керування реометром упевніться, що двигун інструмента та протокол випробувань працюють у режимі роботи постійної швидкості обертання.

Упевніться, що в опціях випробувальних форм вибрана випробувальна форма SER.

Введіть бажану швидкість розтягу в програмному забезпеченні керування, забезпечуючи, щоб випробування витримало щонайменше одне повне обертання барабана під час експерименту з розтягуванням.

Упевніться, що збір даних у програмному забезпеченні включає дані часу, швидкості, крутного моменту та в'язкості за розтягу протягом усього експерименту.

Завантаження зразка

Відкрийте камеру печі й упевніться, що барабани намотування SER і затискачі належним чином очищені та готові до приймання нового зразка. Вставте затискачі в кожен із барабанів намотування так, щоб вони належним чином виступали від поверхонь барабана для полегшення завантаження зразка, а потім закрийте камеру печі. Альтернативно досвідчений користувач може запобігти необхідності в затискачах так, щоб забезпечити зразку полімеру плавлення безпосередньо на барабани під час завантажування зразка без наявності затискачів, що значно скорочує час завантаження зразка та час, протягом якого камера печі повинна бути відкрита.

У програмному забезпеченні для керування реометром встановіть піч на температуру від 10 до 20 °C вище від пікової температури плавлення полімерної смоли.

Уважно контролюйте вимірювану температуру печі до досягнення бажаного налаштування температури. Якщо прилад працює за нової температури або нагрівається від кімнатної температури, зачекайте щонайменше 15 хвилин, щоб забезпечити приладу "витримку" після досягнення бажаної робочої температури.

Перед завантаженням зразка виміряйте та запишіть розміри ширини та товщини зразка. Введіть розміри зразка в програмне забезпечення для керування реометром, щоб можна було розрахувати в'язкість за розтягу зразка.

Користувач повинен носити відповідні засоби захисту рук і шкіри для запобігання травмуванню гарячими поверхнями SER і камери печі. Під час процесу завантаження зразка

зразок завжди слід утримувати пінцетом. Відкрийте камеру печі й обережно завантажте зразок на попередньо нагріті барабани SER так, щоб довжина зразка була орієнтована горизонтально. Користувач повинен бути вмілим в утримуванні та завантаженні зразка пінцетом, щоб процедура завантаження зразка займала всього близько 10-20 секунд. Тоді піч і пристосування SER втратять дуже мало тепла з добре виконаною процедурою завантаження.

Після належного завантаження зразка закрийте піч і забезпечте камері знову нагрівання.

Після закриття печі зачекайте 20 секунд, а потім знизьте налаштування температури печі в програмному забезпеченні для керування інструментом до бажаної температури випробування на розтяг. Слід запобігати швидкому охолодженню всередині печі, щоб уникнути великих градієнтів температури всередині печі та зразка полімеру, що знаходиться в ній. Переважно забезпечте поступове зменшення температури камери печі до бажаної температури випробувань.

Бажана температура випробувань ($\pm 0,2$ °C від заданої точки) повинна досягатися протягом 200 секунд після завантаження зразка на SER.

Випробування на розтяг слід починати через 240 секунд після завантаження зразка на SER.

Виконання випробування

Уважно контролюйте температуру печі та впевніться, що бажана температура випробувань досягнута з точністю в межах $\pm 0,2$ °C.

У програмному забезпеченні керування почніть випробування, щоб запустити експеримент із розтягування зразка.

Якщо можливо, під час випробування візуально контролюйте зразок через оглядове вікно печі, щоб упевнитися в деформації за однорідної плинності або спостерігати будь-яке місцеве звуження зразка, яке може відбуватися під час експерименту з розтягуванням.

Упевніться, що експеримент із розтягуванням продовжується до розриву зразка або доти, доки зразок почне намотуватися поверх кінців намотаного зразка.

Після завершення випробування

Після завершення експерименту з розтягуванням відкрийте камеру печі й обережно видаліть залишки зразка з барабанів намотування.

Після видалення залишків зразка ретельно протріть барабани намотування за допомогою чистої тканини або лабораторної серветки для видалення з поверхонь барабанів будь-яких залишків, що збереглися.

Після завершення процедури очищення закрийте піч, щоб забезпечити SER повернення до температури для наступних вимірювань.

4. Посилання

Sentmanat, M. L., "Miniature universal testing platform: From extensional melt rheology to solid-state deformation behavior", *Rheol. Acta* 43, 657–669 (2004).

Sentmanat, M; Wang, BN; McKinley, GH, "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", *J. Rheol.*, 49 (3), 585-606 (2005).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліпропілену з перетворенням його на напівкінцеву або кінцеву форму, при цьому вказаний полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,187 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, де полімер на основі поліпропілену характеризується MFR від щонайменше 0,3 до 100 г/10 хв.

2. Спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліетилену з перетворенням його на напівкінцеву або кінцеву форму, при цьому вказаний полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструдкування та щонайменше 0,75 для лиття, де полімер на основі поліетилену характеризується MFR від щонайменше 0,08 до 25 г/10 хв.

3. Спосіб виготовлення полімерного виробу, який включає лиття або екструдкування розплавленого полімеру на основі поліестеру з перетворенням його на напівкінцеву або кінцеву форму, при цьому вказаний полімер характеризується застосованим числом Вайсенберга, що становить щонайменше 0,125 для екструдкування та щонайменше 0,375 для лиття, і числом

Дебори, що становить щонайменше 0,25 для екструзування та щонайменше 0,75 для лиття, де полімер на основі поліестеру характеризується MW від 35000 до 143000 г/моль.

4. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який включає модифікування шляху течії відповідного розплавленого полімеру на основі поліпропілену або на основі поліетилену, або на основі поліестеру в системі гарячих ливникових каналів або в екструдері чи головці.

5. Спосіб за п. 4, в якому шлях течії відповідного розплавленого полімеру на основі поліпропілену або на основі поліетилену, або на основі поліестеру модифікують залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, а вказаний профіль локального тиску визначають залежно від оптимізованої ефективності локального зсуву та/або деформації розтягу, що прикладаються до відповідного розплавленого полімеру, протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

6. Спосіб за п. 4, в якому шлях течії відповідного розплавленого полімеру на основі поліпропілену або на основі поліетилену, або на основі поліестеру модифікують залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, а вказаний профіль локального тиску визначають залежно від необхідного критичного зсуву протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

7. Спосіб за п. 5, в якому зсув та/або деформація розтягу, застосовані до відповідного розплавленого полімеру, включають модифікацію шляху течії відповідного розплавленого полімеру, залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначають залежно від оптимізованої ефективності локального зсуву та/або деформації розтягу, що прикладаються до відповідного розплавленого полімеру, протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

8. Спосіб за п. 7, в якому шлях течії відповідного розплавленого полімеру модифікують залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, при цьому вказаний профіль локального тиску визначають залежно від необхідного критичного зсуву протягом щонайменше вказаної частини шляху течії.

9. Спосіб за п. 7, в якому шлях течії відповідного розплавленого полімеру модифікують залежно від профілю локального тиску протягом щонайменше частини шляху течії, і відповідний розплавлений полімер перетворюють за заданої температури обробки, яка є вищою, ніж температура кристалізації відповідного полімеру за тиску навколишнього середовища, як визначено з відповідної PVT-діаграми полімеру, і при цьому вказаний профіль локального тиску, що прикладається до відповідного розплавленого полімеру, вибирають для збільшення температури кристалізації щонайменше до заданої температури обробки відповідного розплавленого полімеру.

10. Спосіб за будь-яким із пп. 1, 2 або п. 3, в якому відповідний розплавлений полімер перетворюють за заданого локального тиску та заданої температури обробки, при цьому вказана температура обробки вища, ніж температура кристалізації відповідного полімеру за тиску навколишнього середовища, як визначено з відповідної PVT-діаграми полімеру, і вказаний локальний тиск, що прикладається до відповідного розплавленого полімеру, вибирають для збільшення температури кристалізації щонайменше до температури обробки.

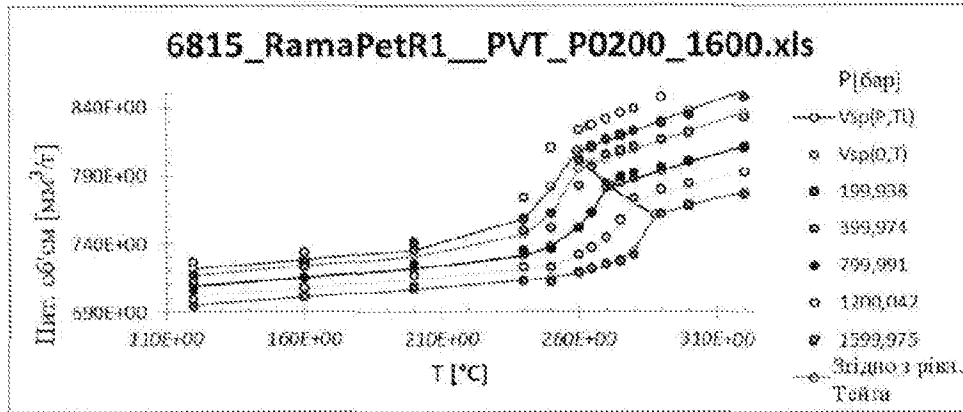
11. Спосіб за п. 10, в якому вказана задана температура обробки є вищою, ніж температура кристалізації відповідного полімеру за тиску навколишнього середовища, на величину в діапазоні від 5 до 40 °C, як визначено з відповідної PVT-діаграми полімеру.

12. Спосіб за п. 10 або п. 11, в якому локальний тиск, що прикладається, вибирають у діапазоні від 0 до 500 МПа для збільшення температури кристалізації відповідного розплавленого полімеру щонайменше до температури обробки.

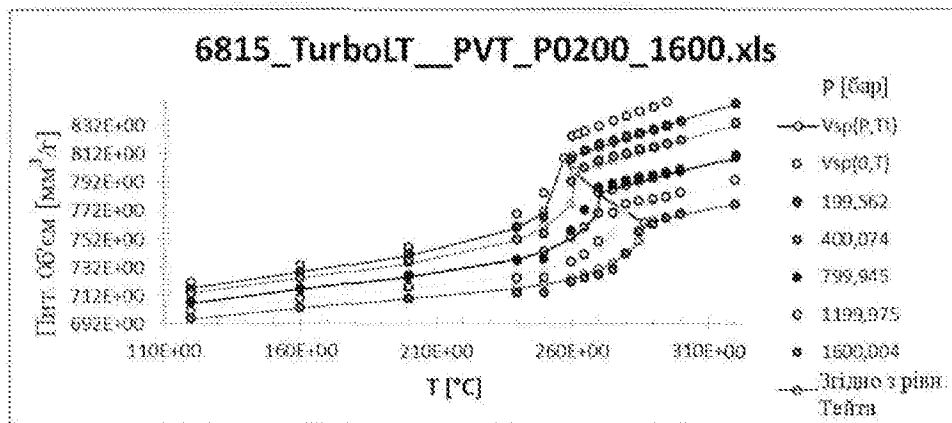
13. Застосування способу за будь-яким із попередніх пунктів у виготовленні: контейнерів для різноманітних галузей застосування, які належать до харчової промисловості, та галузей застосування, які не належать до харчової промисловості;

відлитої полімерних виробів будь-яких форм для застосування в пакуванні, зведенні будівель і споруд, автомобільній промисловості, застосувань в електронній промисловості та виробництві електронних виробів;

екструдованих полімерних виробів будь-яких форм, включно з плівками.



Фіг. 1



Фіг. 2