

УДК 678.743.22.678.501

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ

Фридман М. Л., Прут Э. В.

Рассмотрены новые принципы и процессы переработки полимеров и композиционных материалов на их основе. Проанализированы направленные воздействия физических (механических) полей на реологические свойства полимеров как перспективный путь создания новых процессов формирования изделий. Уделено внимание твердофазной экструзии и гидроэкструзии, циклическому сдвиговому деформированию расплавов, воздействию сдвиговых и объемных ультразвуковых вибраций, получению сверхпрочных пленок и волокон.

Библиография — 64 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	309
II. Направленное воздействие физических (механических) полей на полимеры как перспективный путь создания новых процессов переработки	310
III. Физико-химические методы регулирования процессов получения и свойств полимерных изделий	319

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической технологии пластических масс за последние 25 лет ознаменовалось рядом крупных достижений, связанных с разработкой новых физико-химических принципов синтеза полимеров. Так, например, метод синтеза изотактического полипропилена (ПП) показал принципиальную возможность создания стереорегулярных полимеров; было осуществлено получение сверхвысокомолекулярных полимеров с молекулярной массой (ММ) более 10^6 ; промышленность полиамидов пополнилась полидодеканамидом (ПА-12); созданы новые хлорсодержащие термопласты. Наконец, в нашей стране разработаны научные основы принципиально новой технологии создания композиций, а именно, метод химического (полимеризационного) наполнения, при котором высоконаполненные полимерные композиционные материалы (ВПКМ) получают непосредственно в процессе синтеза; такие ВПКМ называют норпластами. (см., например, [1—3] и обзор Дьячковского и Новокшоновой в этом номере с. 200).

Для переработки полимеров в изделия использовались в основном традиционные методы, преимущественно экструзия, литье под давлением и прессование. При этом технология переработки развивалась в известном смысле экстенсивно: увеличивались диаметры рабочих органов экструдеров, максимальный объем впрыска у термопластавтоматов, частота вращения шнеков и т. п. К настоящему времени созданы агрегаты, позволяющие получать пленку шириной 24 м и более, отливать изделия массой 10 и даже 20 кг, осуществлять ориентационную вытяжку ультратонких пленок толщиной 2—5 мкм (разрабатывается процесс получения пленок толщиной <1 мкм), экструдировать листы и плиты толщиной более 20 мм и т. п. При достигнутых впечатляющих успехах этот путь развития переработки полимеров, однако, близок к принципиальному пределу своих возможностей, по-видимому, можно считать достаточно очевидным, что дальнейшее увеличение габаритных размеров (и, как следствие этого, энергозатрат и металлоемкости) перерабаты-

вающих машин не может быть перспективным, магистральным направлением развития этой области.

В настоящее время прогресс в области переработки полимеров может быть достигнут интенсивным путем, базирующимся на создании принципиально новых методов формования изделий, которые могут привести к **резкому повышению производительности и качества изделий** при одновременном снижении металлоемкости и удельных энергозатрат оборудования. Очевидно, что успешная реализация этого направления требует использования в технологии переработки новейших достижений физико-химии и механики полимеров, реологии сплошных, газосодержащих сред и дисперсных систем, применения методов математического моделирования с целью оптимизации процессов. По нашему мнению только на этой основе может быть подготовлен скачок в области переработки пластмасс, который давно ожидается многими специалистами, работающими в этой сложной и важной области химической науки и промышленности.

В данном обзоре описаны научные принципы некоторых новых методов переработки, развивающихся под общим руководством Н. С. Ениколопова и во многих случаях под влиянием его трудов и идей.

II. НАПРАВЛЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ФИЗИЧЕСКИХ (МЕХАНИЧЕСКИХ) ПОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ

Переработка полимеров связана, как правило, с переводом материала в вязко-текучее состояние, приданием ему заданной формы и фиксации этой формы при охлаждении (затвердевании) расплава. В процессе получения изделия имеет место сложный комплекс химических и физических превращений материала, включающий деструкцию и сшивание полимера, плавление, кристаллизацию, течение вязкоупругой жидкости и т. д. Анализ процесса и управление им дополнительно усложняется тем, что большинство из указанных выше превращений совмещаются по времени, «накладываются» и влияют друг на друга, так что их выделение и изучение в чистом виде крайне затруднительно.

Регулирование свойств полимерных материалов и получаемых из них изделий при традиционных методах переработки осуществляют за счет двух основных и хорошо разработанных приемов — пластификации системы и варьирования температурно-скоростных режимов формования. Однако этим методам присущи некоторые недостатки. Так, например, регулирование реологических и технологических свойств материалов путем введения пластификаторов ограничено сравнительно узким кругом полимеров (достаточно указать на то, что для важнейших термопластов — полиолефинов удовлетворительных пластификаторов до сих пор не найдено), снижением прочностных показателей получаемых изделий и повышением их стоимости. Интенсификация температурно-скоростных режимов формования приемлема только для материалов, устойчивых к термо- и механодеструкции, и всегда чревата опасностью снижения качества изделий. Создание новых полимеров и непрерывное расширение ассортимента ВПКМ привели к появлению дополнительных проблем, связанных с недостаточной термостабильностью и очень высокой вязкостью расплавов, что ограничивает и часто делает невозможным использование обычных методов формования изделий.

Исследования последних лет показали, что высокоэффективным методом регулирования свойств полимеров в процессе переработки, повышения производительности процессов и получения изделий с повышенными показателями качества является направленное воздействие на материал физических (механических) полей, приводящее к изменению параметров микро- и макронапряженного состояния системы [4—8]. Регулирование комплекса свойств полимеров и композиционных материалов путем создания определенного поля механических напряжений при формовании позволяет организовать процессы переработки прин-

ципиально новым образом и получать изделия с комплексом свойств, недостижимых при обычной технологии. Новые методы формования многообразны, но в их основе лежит единый физический принцип — использование направленных механических воздействий на полимерный материал при формовании. При этом на основное течение полимера накладывается дополнительное напряжение сдвига, так что состояние материала оказывается сложнонапряженным. Такая схема деформирования может быть реализована для вещества как в твердом, так и в жидком состояниях.

1. Твердофазная экструзия и гидроэкструзия

В настоящее время экструзия полимеров в твердом состоянии, при которой осуществляется одновременное воздействие на полимер высокого давления и сдвиговых напряжений, является одним из интенсивно развивающихся методов получения высокоориентированных материалов [9—11]. Его преимущество по сравнению с другими способами получения высокоориентированных полимеров определяется возможностью изготовления из промышленных полимеров изделий с необходимой формой сечения и повышенной жесткостью и прочностью. Действительно, Ениколопов с сотр. [12] методом экструзии и вытяжки полимерных смесей на основе ПЭ и ПП получили волокна с максимальными величинами прочности и жесткости, которые близки к теоретически возможным значениям. Широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) исходных промышленных полимеров приводило, однако, к значительному диапазону изменений показателей прочности и жесткости. Целенаправленный выбор полимеров с оптимальными значениями ММ позволил получать волокна со значениями показателей механических свойств, практически отвечавшими теоретическим величинам.

Авторы работы [13] использовали методику твердофазной экструзии и последующей вытяжки для смеси двух полиэтиленов высокой плотности: сверхвысокомолекулярного ($ММ=2 \cdot 10^6$) и обычного ($ММ=6,7 \cdot 10^4$). Авторам удалось получить волокна с модулем упругости при растяжении $E=222$ ГПа, что составляет $\sim 92\%$ от значения E для кристаллической решетки полиэтилена [14].

Существенное влияние на структуру и свойства изделий оказывают основные параметры процесса экструзии — давление, температура и др. Поэтому одной из важных задач этого нового направления переработки полимеров является детальное изучение и описание динамики процесса в двух основных режимах формования: при постоянной скорости перемещения поршня и при постоянном давлении. Для первого случая экструзии полимеров в твердом состоянии напрашивается аналогия с процессами объемного прессования металлов. Однако попытки применения теории этих процессов [15, 16] оказались непродуктивными, поскольку модель в данном случае не учитывает особенностей пластического течения и ориентационного упрочнения полимерных материалов.

В работе [9] предложена модель экструзии аморфно-кристаллических полимеров, в которой предполагается степенной закон упрочнения материала. Получена зависимость давления экструзии ($p_{\text{экт}}$) от максимальной степени вытяжки полимера (λ_{max}):

$$p_{\text{экт}} = \sigma_0 \frac{1 + k \operatorname{ctg} \psi}{m + k \operatorname{ctg} \psi} (\lambda_{\text{max}}^{m+k \operatorname{ctg} \psi} - 1) \quad (1)$$

Здесь σ_0 — предел текучести полимера до упрочнения; k — коэффициент трения на границе раздела металл — полимер; 2ψ — угол входа, или угол при вершине конической фильеры; m — коэффициент упрочнения полимера.

Уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Как видно из соотношения (1), давление экструзии существенно зависит от величины трения на границе металл — полимер. Действительно, при экструзии фторопласта — полимера, для которого ве-

личина k очень мала, необходимое давление экструзии снижается в несколько раз.

В настоящее время можно предложить несколько методов резкого снижения граничного трения и, следовательно, энергозатрат при твердофазной экструзии. Во-первых, эффективным оказывается покрытие внутренней поверхности формующего инструмента слоем фторсодержащего полимерного материала [17]. Во-вторых, следует указать на возможность использования при твердофазной экструзии принципа гидроэкструзии. Организация промежуточного гидрослоя способствует сни-

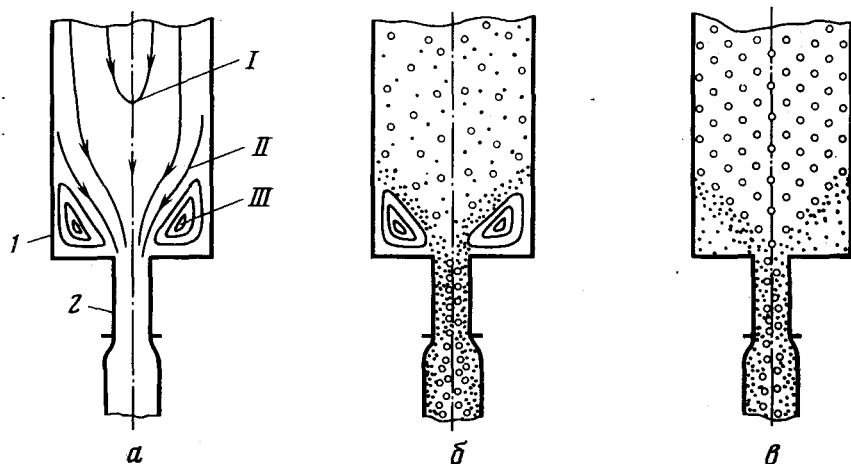


Рис. 1. К вопросу о возникновении двухслойного течения при формировании термопластов: а — «мертвые» зоны в углах вискозиметрического резервуара; б — создание двухслойного течения за счет введения маловязкого компонента в «мертвую» зону; в — возникновение автодвухслойного течения при отжиме маловязкого компонента из смеси; I — резервуар («бомба»); 2 — капилляр; 3 — «мертвая» зона; I — линия максимальных растягивающих напряжений; II — зона максимальных напряжений сдвига [8]

жению трения между формующим каналом и перерабатываемым полимером. Однако использование гидроэкструзии осложнено тем, что жидкость при экструзии (особенно при высоких давлениях) диффундирует в поверхностный слой полимера, что может вызывать нежелательные изменения его свойств [11]. В последние годы получают развитие два других направления решения этой задачи. Речь идет об использовании высокочастотных вибраций формующего инструмента и об организации стратифицированного (двухслойного) течения полимеров. Известно (см., например, [18, 19]), что приведение одной из контактирующих поверхностей пары трения в колебание с достаточно высокой частотой позволяет резко уменьшить коэффициент трения. Наложение сдвиговых малоамплитудных вибраций ультразвуковой частоты ($\sim 2 \cdot 10^4$ Гц) на формующий инструмент приводит к падению сухого трения практически до нуля [19]. Это открывает возможности значительного усовершенствования, интенсификации процесса твердофазной экструзии и получения изделий с комплексом высоких физико-механических показателей.

Стратифицированное течение полимеров лежит в основе процессов соэкструзии двух- и многослойных листов, пленок, нитей и волокон. Теоретические основы соэкструзии разработаны в [8, 20—23]. В работах [8, 24] предложено новое направление использования двухслойного течения — в качестве эффективного метода интенсификации процесса формирования высоковязких полимерных систем (например, таких, как ПЭ с $M \geq 10^6$ и ВПКМ, в частности норпласты). При этом предусматривается создание в формующем инструменте двухслойного или автодвухслойного течения вещества со слоем низковязкого компонента толщиной ~ 200 — 300 мкм, прилегающим к стенкам канала, причем высоковязкая сердцевина образуется основным материалом. Такая геометрия потока может быть достигнута различными приемами, например

принудительной подачей низкомолекулярных полимеров в пространство «мертвых» зон входной части формующего инструмента (метод «подпитки мертвых зон»), введением низкомолекулярного компонента в полимерную композицию с последующим отжимом маловязкой составляющей к стенкам формующего канала (метод отжима маловязкого компонента (см. рис. 1) и др.). В целом при формировании изделия происходит изменение гидродинамического сопротивления формующего инструмента (кажущейся, или эффективной вязкости системы), хотя комплекс свойств изделий определяется основным материалом. По существу процесс формования может в этом случае рассматриваться как своеобразная разновидность гидроэкструзии, при которой роль жидкости играет расплав низкомолекулярного полимера, жидкий олигомер или другие маловязкие вещества.

Одним из примеров реализации метода автодвухслойного течения может служить технология получения изделий из ВПКМ на базе норпластов. Как показано в ряде работ [25—27], низкомолекулярный полиэтилен, в который норпласт вводят в качестве концентрата наполнителя, действительно отжимается в процессе формования к стенкам формующих каналов, и получают изделия, состоящие из «стержня» норпласта и обедненной наполнителем наружной «оболочки».

С нашей точки зрения, метод двухслойного и автодвухслойного течения представляется целесообразным использовать также для интенсификации процесса и снижения энергозатрат при твердофазной экструзии. Экспериментальная проверка позволит оценить возникающие при этом эффекты и исследовать интересные, по крайней мере с точки зрения реологии, изменения геометрии потоков.

Дальнейшее развитие работ по твердофазной экструзии связано также с увеличением давления и снижением температуры формования. Можно ожидать, что это позволит получать полимерные материалы с улучшенными механическими свойствами.

2. Циклическое сдвиговое деформирование расплавов полимеров

Доказано [4—7, 28, 29], что при сложно-напряженном состоянии расплавов, возникающем при наложении на основное течение дополнительного сдвига, происходит снижение вязкости полимерных и дисперсных систем. Сложный сдвиг в расплавах может создаваться, например, вращением, продольными или поперечными (по отношению к оси экструзии) колебаниями элементов формующих инструментов.

Простейшим случаем сложного сдвига является винтовой (спиральный) поток, возникающий при продавливании вещества через кольцевую щель под действием постоянного перепада давления при вращении цилиндров с постоянными частотами (или одного из них, например, мундштука или дорна экструзионной головки). В работах [5, 8, 30] на основе теории вискозиметрических течений [31] проведен анализ винтового течения и получены основные уравнения, связывающие условия течения, реологические характеристики аномально-вязких сред и геометрические размеры инструмента. Оценка влияния упругости расплавов полимеров на параметры экструзии в условиях циклического сдвигового деформирования дана в работах [8, 25, 30]. Конструктивно-технологические схемы экструзии со сложным сдвигом, создаваемым возвратно-вращательными колебаниями элементов формующих головок (низкочастотные воздействия относительно большой амплитуды), предложены и подробно проанализированы в работах [30, 31].

Независимо от схемы реализации сложного сдвига (вращение дорна, возвратно-вращательные колебания с большими амплитудами, расположение движущегося элемента в предвходовой зоне или в собственной формующей части головки, наложение колебаний в плоскости, перпендикулярной основному потоку, или соосно с ним) достигаются примерно одинаковые реологические и технологические эффекты: при одинаковых перепадах давления в каналах и температуре вязкость полиме-

ра и степень его постэкструзионного разбухания снижаются, а расход жидкости и критические параметры наступления неустойчивого течения существенно возрастают. Так, например, при экструзии ПП возвратно-вращательные колебания формирующего инструмента с угловой амплитудой $22,3^\circ$ и частотой 25 Гц приводят к увеличению пропускной способности экструзионной головки в 1,3—1,4 раза [29], повышению критических параметров течения в 2—5 раз и уменьшению коэффициента разбухания в 1,3—1,5 раза.

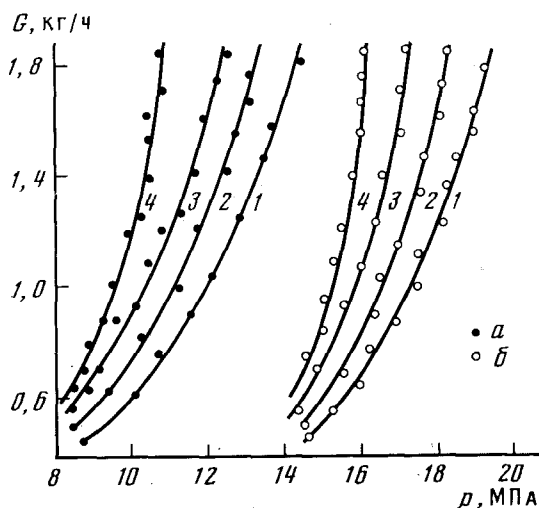


Рис. 2. Рабочие характеристики установки (зависимости расхода G от перепада давления p) при переработке ПП, наполненного 10 масс.% мела (а) и 20 масс.% асбеста (б) при температуре в головке 210°C и амплитуде колебаний дорна 0° (1), $4,8^\circ$ (2), $11,5^\circ$ (3) и $22,3^\circ$ (4) [32]

Еще более эффективно использование сложного сдвига для высоковязких систем, например, наполненных термопластов. Так, для наполненных полиолефинов (30—40 масс.% мела, сажи, асбеста), как это показано в работах [29, 32], может быть достигнуто повышение производительности установок на 40—80%, а при постоянстве расхода обеспечивается снижение давления в головке не менее, чем на 20—30% (см. рис. 2). При продольных (продольно-осциллирующих) колебательных воздействиях на расплавы полимеров усиливаются ориентационные эффекты и может быть достигнуто некоторое упрочнение изделий в направлении экструзии. При возвратно-вращательных колебаниях дорна изделия получаются изотропными по свойствам, но благодаря улучшению гомогенизации расплава показатели механических свойств в обоих направлениях несколько улучшаются по сравнению с обычной экструзией.

Необходимо отметить, что несмотря на дополнительную мощность, затрачиваемую на создание сложного сдвига (на вращение или колебания формирующих элементов), начиная с достаточно высоких скоростей формования, общие энергозатраты перерабатывающей машины оказываются ниже, чем мощность, необходимая только на вращение шнека при экструзии через головку (фильеру) с неподвижным дорном. Таким образом, при формовании в условиях сложного сдвига может обеспечиваться даже выигрыш в удельных энергозатратах [8, 29, 30]. Этот вывод особенно нагляден для высоконаполненных термопластов, например, асбонаполненного ПП [29, 32].

3. Воздействие сдвиговых ультразвуковых вибраций на расплавы полимеров

Интенсивное вибрационное воздействие на расплавы полимеров относительно просто достигается наложением высокочастотных (ультразвуковых) колебаний (УЗ) от стержневых, тарельчатых излучателей, монтируемых в качестве элементов экструзионных головок. Использование высокочастотной техники особенно целесообразно, поскольку эф-

эффективное воздействие вибраций на реологические свойства вязкоупругих материалов достигается при превышении некоторого критического значения амплитуды скорости деформации $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 \omega$ (здесь ε_0 — амплитуда величины деформации, ω — круговая частота), так что при высоких частотах можно ожидать существенного падения эффективной вязкости [33]. Поэтому применение высокочастотных колебаний позволяет ограничиться периодическими деформациями малой амплитуды.

Влияние сдвиговых УЗ-вибраций изучалось в ряде работ [34—36]. Как показано в [37], снижение наибольшего коэффициента ньютоновской вязкости расплавов термопластов при УЗ-колебаниях можно оценить по формулам:

$$\eta_0 = \eta_{0,0} \exp(-\varepsilon_0/k_1)$$

$$\eta_0 = \eta_{0,0} \exp(-\varepsilon'_0/k_2)$$

Здесь $\eta_{0,0}$ и η_0 и наибольшие значения коэффициентов ньютоновских вязкостей соответственно в отсутствие вибраций (т. е. при $\varepsilon_0 = 0$ и $\varepsilon'_0 = 0$) и при наложении ультразвука (с частотой ~ 20 кГц); k_1 и k_2 — коэффициенты эффективности, значения которых для большой группы промышленных термопластов (ПВХ, ПС, ПЭ и ПП) близки к $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ и $k_2 = 1100 \text{ с}^{-1}$.

Исходя из известного критерия наступления эластической турбулентности $(\gamma'_{\text{кр}} \cdot \theta_p) = \text{const}$ (где $\gamma'_{\text{кр}}$ — критическая скорость сдвига, θ_p — характерное время релаксации), роль вибрации сводится к снижению величины η_0 и, следовательно, θ_p , что позволяет повысить значения $\gamma'_{\text{кр}}$. Данные, полученные на примере полиолефинов [8, 32, 38], свидетельствуют о симбатности зависимостей величин $1/\eta_0$ и $\gamma'_{\text{кр}}$ от ε'_0 (рис. 3); это подтверждает объяснение механизма влияния вибраций на реологические свойства расплавов как следствие направленного изменения их релаксационных характеристик и является доказательством справедливости той концепции, что неустойчивое течение есть результат релаксационного перехода в полимере.

Использование сдвиговых УЗ-вибраций в технологии переработки полимеров подробно описано в работах [8, 37, 38], в которых была показана целесообразность применения нового метода переработки при получении тонких (толщиной до 10 мкм) рукавных пленок при устойчивости процесса и низкой разнотолщинности продукта.

4. Явление акустической кавитации текучих полимеров и композиций на их основе

Явление акустической кавитации (АК) сравнительно хорошо изучено для низкомолекулярных жидкостей, главным образом, для воды. Имеется также много работ [39—41], проведенных на растворах полимеров, в которых отмечается, что при кавитации маловязких растворов возникает механодеструкция молекул полимера и другие вторичные эффекты. Однако при возрастании вязкости жидкости понижаются средний размер, скорость роста и схлопывания кавитационных полостей и, тем самым, подавляются вторичные сильнодействующие эффекты кавитации. Теоретически и экспериментально было показано, что при вязкости жидкости свыше 1,5—2,0 Па·с вторичные эффекты акустической

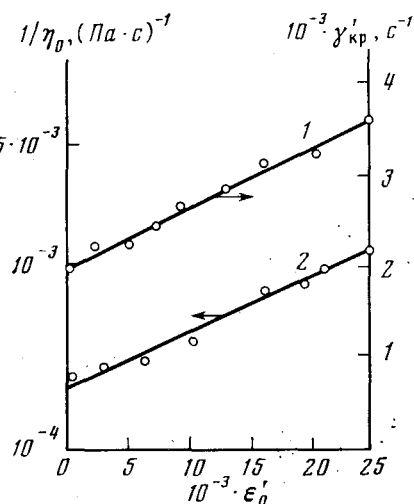


Рис. 3. Зависимость наименьшей текучести $\gamma'_{\text{кр}}/\eta_0$ и критической скорости сдвига $\gamma'_{\text{кр}}$ от скорости деформации ε'_0 для полиэтилена [37]

кавитации совсем перестают наблюдаться, т. е. кавитация полностью подавляется [42, 43]. В связи с этим до последнего времени акустическая кавитация расплавов полимеров не была описана в литературе.

В 1978—1983 гг. был выполнен цикл работ [44—48], позволивших обнаружить и достаточно подробно изучить акустическую кавитацию расплавов модельных и промышленных полимеров. Авторы этих работ исходили из положения, что для возбуждения кавитации расплава высокомолекулярного полимера акустическое давление должно превышать объемную прочность материала. Поскольку прочность полимера минимальна в условиях трехосно-напряженного состояния, то логично было ожидать, что акустическую кавитацию можно возбудить только с помощью объемных УЗ-вибраций (в противоположность сдвиговым вибрациям, что кратко описано в предыдущем разделе). Действительно, для такого полимера, как, например, полибутadiен (с узким ММР и коэффициентом вязкости 10^6 Па·с) прочность при объемном растяжении не превышает 1 МПа [49], что по порядку величины находится в пределах значений статической объемной прочности обычных маловязких жидкостей (например, воды [39]), в которых АК возбуждается сравнительно легко.

С помощью специальной вискозиметрической установки, в которой реализовались объемные воздействия УЗ на расплавы полимеров, удалось обнаружить явление АК и провести систематическое изучение ее особенностей, связанных с тем, что из-за сильно выраженной вязкоупругости расплавов условия возникновения и динамика изменения кавитационных полостей могут быть иными, чем в случае низкомолекулярных маловязких жидкостей.

Явление АК было отмечено не только в расплавах модельных полимеров (монодисперсных полибутadiенах), но и в ПЭ высокого и низкого давления, ПС и ПП, а также в ВПКМ — полиэтилене, наполненном каолином, мелом, перлитом или стеклосферами со средним диаметром 50 мкм [44—48]. Визуальные наблюдения в обычном (неполяризованном) свете и скоростная киносъемка позволили обнаружить возникающие под действием акустического поля и растущие во времени области кавитационных пузырьков, которые рассасываются при выключении акустического излучателя.

Для текучих высокомолекулярных полимеров был проделан принципиально важный эксперимент. В каучук был введен малогабаритный датчик акустического давления, соединенный с анализатором спектра УЗ-частот. При этом было установлено, что спектр сигнала кроме основной частоты (17,8 кГц) содержит кратные основной частоте высшие гармоники и субгармоники. Это явление многократно наблюдалось для обычных маловязких жидкостей [43] и типично для АК. Оно свидетельствует о появлении в полимерной жидкости пузырьков резонансного размера, претерпевающих значительные деформации под действием акустического поля и осуществляющих нелинейное преобразование основного тона колебаний.

Были установлены следующие особенности и вторичные эффекты акустической кавитации расплавов полимеров [44—48]. Во-первых, АК носит пороговый характер, т. е. для каждого полимера существует критическая (с точки зрения возникновения кавитации) амплитуда акустических колебаний (U^*), причем величина U^* зависит от времени t (см. рис. 4); эта зависимость имеет характер долговременной прочности (долговечности), обычно присущей полимерам [49]. С увеличением ММ полимера его устойчивость по отношению к возникновению АК возрастает. Зависимости U^* от t , показанные на рис. 4, вполне удовлетворительно описываются степенной функцией при малых амплитудах объемных УЗ-вибраций и экспоненциальной функцией — при относительно больших амплитудах:

$$t = A_1 (U^*)^{B_1}$$
$$t = A_2 \exp(B_2 U^*)$$

Во-вторых, возбуждение АК в расплавах промышленных полимеров приводит к резкому снижению эффективной вязкости расплавов термопластов и ВПКМ на их основе (рис. 5). В зависимости от природы полимера, величины U^* и от других факторов коэффициент вязкости уменьшается в 5—100 раз. При этом имеет место значительное необратимое увеличение эффективной текучести обработанного в акустическом поле

Рис. 4. Зависимость пороговой амплитуды акустических колебаний U^* от времени обработки t монодисперсных полибутадиенов с молекулярной массой $MM=1,6 \cdot 10^5$ (1), $3,5 \cdot 10^5$ (2) и $5,3 \cdot 10^5$ (3). [47]

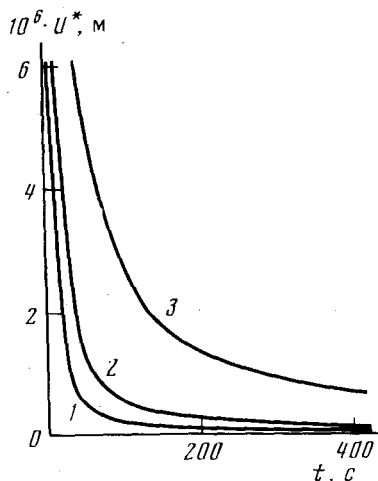


Рис. 4

Рис. 5. Напорно-расходные характеристики расплава полиэтилена высокой плотности (ПЭВП): а — ненаполненный ПЭВП при 264° и амплитуде акустических колебаний 0 мкм (1) и 8 мкм (2); б — изменение относительного расхода (Q_2/Q_1 где Q_2 — расход при наложении акустических колебаний, Q_1 — расход при их отсутствии) ПЭВП, наполненного перлитом, при увеличении концентрации наполнителя c (температура 240° , амплитуда акустических колебаний 8 мкм) [47]

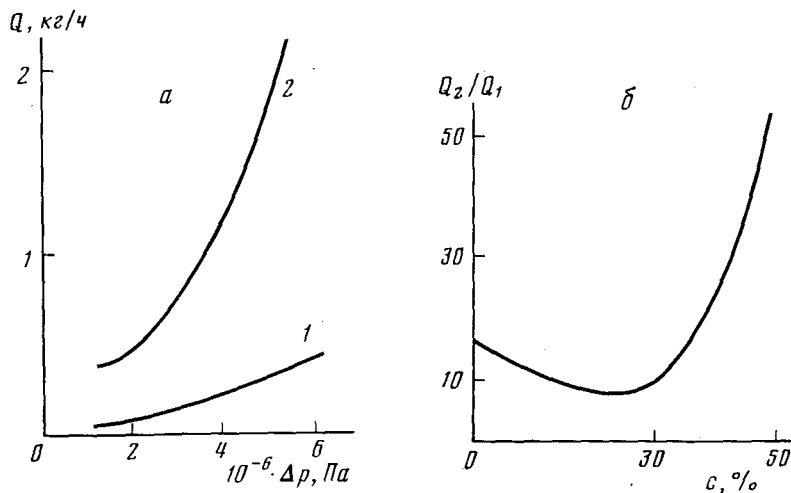


Рис. 5

материала. Однако так можно объяснить лишь часть повышения текучести (т. е. расхода). Кроме того, изменяется характер и, соответственно, механизм течения: появляется так называемое пузырьковое течение, исчезает явление срыва течения (если оно было при экструзии необработанного ультразвуком материала).

В-третьих, кроме механодеструкции и изменения характера течения, результирующее действие которых приводит к резкому падению вязкости расплава, АК вызывает заметные изменения в структуре получаемых экструдатов: уменьшается средний характерный размер структурных элементов, а распределение их по размерам сужается [48, 50]; для наполненных систем происходит измельчение частиц хрупкого наполнителя и значительно повышается равномерность его диспергирования в матрице полимера [46, 47].

Отметим, что указанные положительные факторы в сочетании с механодеструкцией полимера (матрицы) приводят к тому, что разрушаю-

шее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве экструдатов, получаемых в условиях акустической кавитации, оказываются лишь незначительно (на 10—20%) выше, чем для изделий, полученных в обычных условиях [47].

Дальнейшие исследования должны быть, по-видимому, направлены на изучение технологических аспектов этого нового явления, безусловно интересного для физики, механики и технологии переработки полимеров.

5. Получение сверхпрочных, высокомодульных и ультратонких пленок и волокон

Проблема создания тонких и ультратонких пленок с предельно высокими значениями прочности и модуля упругости на основе гибкоцепных полимеров в последнее время привлекает все большее внимание [51]. Задача состоит в том, чтобы получить полимерный материал с предельно выпрямленными макромолекулярными цепями. Можно ожидать, что в этом случае величина модуля упругости будет отвечать теоретически рассчитанному возможному значению, хотя прочность может и не быть предельно большой из-за некоторой дефектности структуры. Существует несколько подходов к решению указанной задачи: разработка

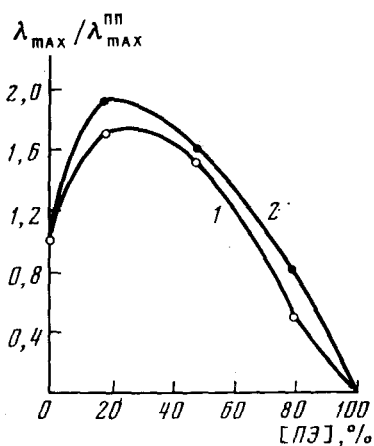


Рис. 6

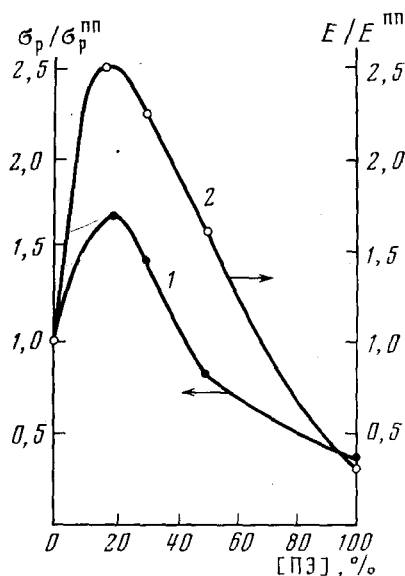


Рис. 7

Рис. 6. Влияние состава композиции ПП—ПЭВП на предельную степень вытяжки λ_{\max} при различных температурах вытяжки. 1 — при 125°С, 2 — при 145°С; $\lambda_{\max}^{\text{ПП}}$ — предельная степень вытяжки ПП

Рис. 7. Зависимости предела прочности при растяжении σ_p (1) и модуля упругости E (2) от состава композиции ПП—ПЭВП при степени вытяжки $\lambda=15$; температура вытяжки 120—130°С; $\sigma_p^{\text{ПП}}$ и $E^{\text{ПП}}$ — предел прочности и модуль упругости ПП

метода многостадийной ориентационной вытяжки при оптимизации структуры материала в исходной заготовке, метода ориентационной кристаллизации, попытка реализации жидкокристаллического состояния термопластов и др. [51, 52].

Развивая представления об ориентационном деформировании полимеров и применив на практике их выводы, Ениколопов с сотр. получили пленки из ПП толщиной 30—40 мкм, обладавшие модулем упругости при растяжении, близким к теоретически возможному значению [53]; при величинах $\lambda=28$ —30 получены значения $\sigma_p=1,3$ —1,5 ГПа и $E=36$ —43 ГПа.

Эти результаты были подтверждены измерениями скорости прохождения ультразвука ($v_{\text{ул}}$) в полипропиленовых пленках, полученных при

различных значениях λ [64]. Так, при $\lambda=33,7$ и температуре 93 К величина v_{yz} оказалась равной 8700 м/с; такого высокого значения v_{yz} для ориентированных гибкоцепных полимеров ранее не наблюдали. Для сравнения укажем, что величина v_{yz} для стали находится в пределах $(5-6) \cdot 10^3$ м/с, т. е. ниже в сверхвысокоориентированном полипропилене. Величина удельного модуля упругости E/ρ (ρ — плотность полимера) полученных пленок примерно в три раза больше соответствующего значения для стали.

Такие высокие механические показатели сверхвысокоориентированного ПП объясняются, по-видимому, несколькими причинами: большой степенью ориентации макромолекулярных цепей, изменением структуры кристаллических и аморфных областей (при этом в последних значительно увеличивается число проходных цепей и изменяется их конформационный спектр) и др.

Другим классом перспективных материалов для получения сверхпрочных, высокомодульных тонких пленок могут служить полимер-полимерные композиционные материалы (ППКМ). Было установлено, что для пленок зависимость предельной степени вытяжки λ_{\max} от состава ППКМ имеет экстремальный характер (рис. 6). Так, для композиции ПП—ПЭ наибольшее значение λ_{\max} достигается при содержании ПЭ, равном 20—30%. Поскольку модуль упругости E и в некоторой степени предел прочности σ_p материала являются монотонными функциями степени вытяжки λ (см., например, рис. 7), то использование ППКМ позволяет получать пленки с более высокими значениями E и σ_p по сравнению с однофазными системами.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Практически любой технологический процесс переработки полимерных материалов сопровождается сложным комплексом физических и физико-химических явлений. Это тем более справедливо в тех случаях, когда поставленная задача выходит за рамки просто формования изделий, а имеет целью получение материалов с новым заданным комплексом свойств. Развиваемый Н. С. Ениколоповым и его сотрудниками подход к решению этой проблемы заключается в осуществлении химических и физико-химических превращений в материалах новыми, нетрадиционными методами и в изучении этих превращений в полимерах и композиционных материалах при экстремальных условиях их переработки.

1. Модификация свойств полимеров под действием высокого давления и деформации сдвига

В последнее время был проведен ряд работ по исследованию процессов, протекающих при пластическом течении полимеров под высоким давлением в сочетании с деформацией сдвига (см. обзор Жарова в этом номере журнала, с. 236).

Одним из перспективных направлений в этой принципиально новой области физико-химии и механики твердого тела может служить модификация полимеров. Традиционные способы модификации полимеров достаточно подробно описаны в литературе (см., например, [54, 55]). Однако метод обработки смесей полимеров и реакционноспособных мономеров в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций открывает новые возможности для создания композиционных материалов и получения изделий с заданными ранее свойствами за счет прививки растущих макромолекул к матричному полимеру. Указанный метод позволяет, например, получать привитые сополимеры, которые невозможно создать традиционными способами. Так, при исследовании кинетики полимеризации *N,n*-толилмалеинида в матрице ПП было показано, что глубина превращения мономера достигает ~75%. При этом до 90% образующегося полимера прививается к мат-

рице. В результате такой модификации $\sim 40\%$ получаемого композиционного материала не растворяется в кипящем тетралине.

Установлено также, что формирование полимеров в таких условиях сопровождается различными структурными изменениями (например, аморфизацией и видоизменением типа кристаллической решетки [56]) и существенным падением молекулярной массы полимера вследствие механо-химической деструкции [57].

Кинетика таких процессов достаточно хорошо описывается на основе общих закономерностей, характерных для процессов механодеструкции [41]. Однако следует отметить, что для различных полимеров существуют определенные отличия: так, для ПЭ интенсивная механодеструкция начинается только при давлении 10 кБар (и даже выше), в

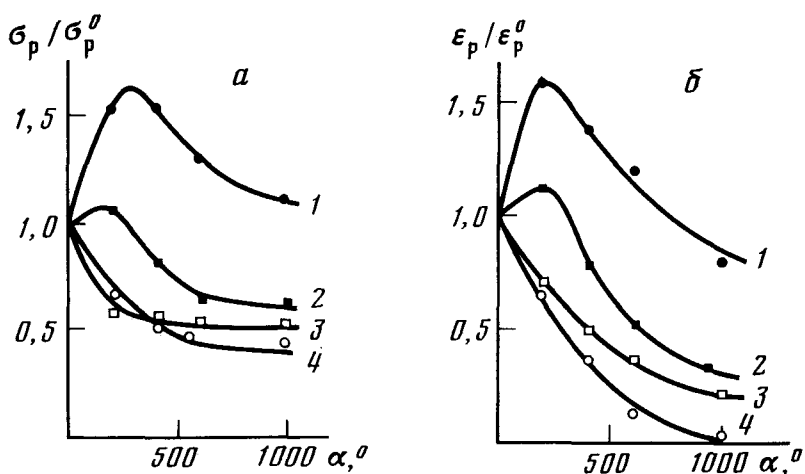


Рис. 8. Зависимость относительного изменения предела прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) образцов из смесей — ПП — СКЭП (1), ПП — ПЭВП (2), ПЭВП (3) и ПП (4), деформированных при давлении 10 кБар, от угла поворота наковален α [58].

то время как для ПП — уже при давлении 5 кБар. Снижение ММ полимеров приводит к резкому падению предела текучести (σ_T), предела прочности при растяжении (σ_p), относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) и переходу от разрушения с предварительным образованием шейки к хрупкому разрыву [58].

Наибольший интерес представляет, на наш взгляд, результат, полученный при изучении пластического течения смесей полимеров под давлением со сдвигом. Оказалось, что смеси термодинамически несовместимых полимеров образуют в этих условиях систему, гомогенную по аморфной фазе [59]. Естественно, это приводит к тому, что механические свойства материала изменяются иначе, чем для гомополимеров (рис. 8). Из рис. 8 (кривые 1, 2) видно, что зависимости σ_p и ϵ_p от величины деформации сдвига для изученных смесей имеют ярко выраженные максимумы при углах поворота наковален в пределах $200\text{--}300^\circ$. Высота максимума различна для разных полимерных систем: например, для смеси ПП—СКЭП увеличение показателей в зоне максимума достигает 60%, а для смеси ПП—ПЭ оно менее значительно. Можно полагать, что существенное улучшение физико-механических свойств смесей полимеров по сравнению с гомополимерами обеспечивается за счет интенсивного дробления областей гетерогенных фаз и их равномерного взаимного распределения.

На основе развитых представлений о пластическом течении под высоким давлением полимерных смесей были получены высокопрочные и высокомодульные волокна (см. выше).

В заключение этого раздела отметим, что по многим аспектам (механодеструкция, измельчение структурных элементов, аморфизация полимеров, повышение структурной однородности и гомогенности) давле-

ние со сдвигом оказывает на полимерные материалы воздействие в том же направлении, что и вибрационная обработка, прежде всего обработка ультразвуком в режиме акустической кавитации расплавов, это указывает на общий характер концепции использования интенсивных физических (механических) полей при переработке полимеров и композиционных материалов на их основе.

2. Физико-механические, реологические свойства и переработка полимеризационно-наполненных полимеров (норпластов)

Принцип полимеризационного, или химического наполнения состоит в полимеризации соответствующего мономера на поверхности наполнителя (последний может быть практически любого типа — дисперсным и волокнистым, минеральным и органическим), предварительного активированного комплексным катализатором; этот метод позволяет получать материалы с практически любым соотношением полимерного компонента и наполнителя [1, 2].

Широкое практическое применение получаемых таким образом норпластов требует детального изучения их физико-механических, реологических и технологических свойств; начало подобным исследованиям положила серия работ [25—27, 60—63], выполненных под руководством Н. С. Ениколопова. Многообразие типов материалов нового класса, сложность их строения и своеобразие свойств обуславливает необходимость проведения обширных и длительных исследований в этом направлении. Однако, некоторые важные закономерности относительно характера свойств и структуры норпластов удалось к настоящему времени установить и уже можно сформулировать определенные рекомендации по их переработке.

Независимо от природы минерального компонента норпласты представляют собой порошки различной зернистости. Частицы норпластов — это агломераты, образующиеся при срастании (или сцеплении) полимерного покрытия («шубы»), образующегося на отдельных частицах наполнителя. Можно заключить, что в норпластах вокруг минеральной частицы располагается слой макромолекул, прочно связанный с поверхностью наполнителя химическими или физическими связями. Толщина этого слоя значительно превышает толщину упрочненных приповерхностных слоев в обычных наполненных системах, полученных по технологии механического смешения компонент с последующей грануляцией на экструдерах. Область возмущающего действия частицы минерального наполнителя в норпластах должна быть значительно более протяженной, чем в случае смесевых композиций аналогичного состава.

При очень высоком содержании наполнителя (>80 масс.%) для норпластов, полимерный компонент которых имеет $ММ \sim 10^6$, характерна только упругая деформация. Материал приобретает способность к течению только при содержании «шубы» 40—60% (в зависимости от ее $ММ$); дальнейшее повышение доли полимерного компонента вплоть до 80 масс.% в принципе не меняет характера поведения норпластов при вискозиметрии и экструзии.

Изучение теплового расширения образцов норпластов позволило обнаружить интересный эффект. Зависимости коэффициента линейного расширения норпластов $\alpha = \Delta l / (l \Delta T)$ (l — текущая высота образца, Δl и ΔT — приращения высоты образца и температуры соответственно) от температуры обнаруживают два максимума; первый находится в интервале 125—135°С, отвечающем $T_{пл}$ полимерного компонента, и второй — в диапазоне 180—190°С. С уменьшением доли полимерного компонента в норпласте высота первого пика уменьшается, а второго — возрастает, причем первому пику отвечает *эндо*-эффект, а второму — *экзо*-эффект. Природа второго максимума на графиках $\alpha(T)$ остается пока невыясненной, однако можно полагать, что она связана с тонкими особенностями структуры и морфологии полимерной «шубы» [27].

Структурно-морфологические исследования переходных слоев, возникающих вблизи частиц наполнителя и частиц норпластов, введенных

в матричный полиэтилен механическим смешением, позволили определить изменение количества и размеров кристаллов по мере их удаления от поверхности частиц. Оказалось, что в композиции, содержащей чистый наполнитель, размеры возмущенной зоны сравнимы с эффективным радиусом частицы, тогда как для норпласта они сравнимы с размерами привитого полимерного слоя. Заметим, что аналогичные эффекты могут достигаться также при обработке поверхности обычных наполнителей аппретирующими веществами. В этом смысле норпласты можно рассматривать как наполнитель, аппретированный высокомолекулярным полимером, причем аппрет может иметь ту же природу, что и матрица основного полимера. Поскольку обычные аппреты, что очень важно с точки зрения переработки полимеров, не только не снижают, а, наоборот, повышают износ оборудования, то полимеризационное «аппретирование» следует считать предпочтительным.

Следует отметить, что использование норпластов с 80—90 масс.% минерального компонента в качестве наполнителей термопластов для получения ВПКМ может оказаться в некоторых случаях более целесообразным с точки зрения технологии по сравнению с прямым синтезом материала с требуемым содержанием наполнителя.

К настоящему времени получен ряд данных, позволяющих сделать следующие выводы [27]:

а) независимо от природы минерального компонента и матричного ПЭ для композиций с норпластами характерна экстремальная зависимость прочности (максимального напряжения при растяжении) от содержания наполнителя (см. рис. 9);

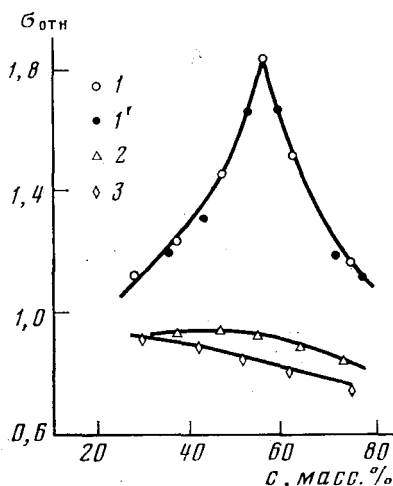


Рис. 9. Зависимость относительной прочности ($\sigma_{отн} = \sigma_k / \sigma_m$) материалов от содержания туфа (с): композиции с норпластами, содержащими 12,5 масс.% ПЭ и туф со средним размером частиц 8 мкм (1) и 17,2 масс.% ПЭ и туф со средним размером частиц 80 мкм (1'); 2 — модельные композиции, полученные смешением ПЭ, наполнителя и добавки сверхвысокомолекулярного ПЭ (2) обычных механических смеси (3) [27]

б) практически во всем диапазоне концентраций наполнителя в материалах (30—70 масс.%) прочность композитов с норпластами равна или выше прочности базового ПЭ;

в) величина относительного удлинения при разрыве ВПКМ с норпластами близка к этой величине для базового полимера при пределе текучести, в то время как для обычных смесевых композиций она ниже;

г) при фиксированном содержании минерального компонента в композитах величины прочностных характеристик возрастают симбатно с ростом доли полимерного компонента (т. е. толщины «шубы») в норпластах;

д) удельная ударная вязкость материалов, наполненных норпластами, превосходит таковую для обычных смесей аналогичного состава;

е) изнашивающая активность по отношению к узлам перерабатывающего оборудования для ВПКМ с норпластами в несколько раз ниже, чем для механических смесей с обычными наполнителями.

Систематическое изучение реологических (вязкостных и высокоэластических) свойств новых материалов [25, 27, 60—62] показало, что при

фиксированном напряжении сдвига (τ) относительная вязкость композиций $\eta_{\text{отн}} = \eta_k / \eta_m$ (где η_k и η_m — вязкости соответственно композиции и матричного полимера) однозначно зависит от объемного содержания норпласта в смеси, причем при одинаковом содержании наполнителя вязкость системы возрастает с увеличением доли полимерного компонента в норпласте использованном в качестве концентрата наполнителя.

Необходимо отметить, что при экструзии норпластов не возникает нежелательного явления «запирания» формирующих каналов, состоящего в образовании «пробки» из наполнителя на входе в капилляр и возникающего при продавливании обычных смесевых ВПКМ.

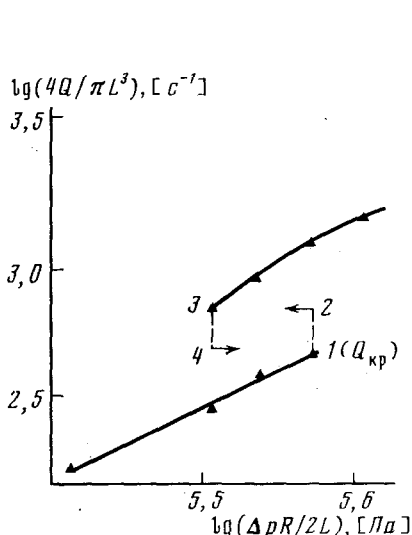


Рис. 10

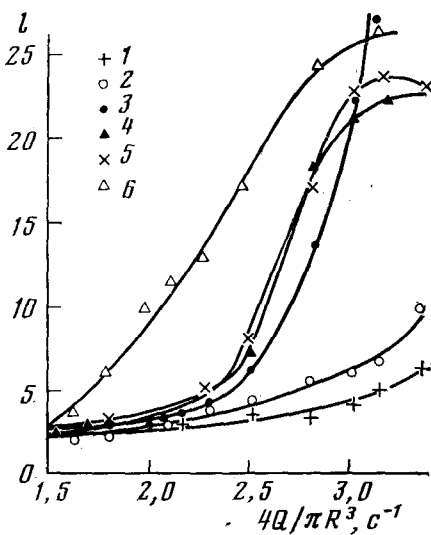


Рис. 11

Рис. 10. Кривая течения композиции на основе ПЭ, содержащей 30 масс. % перлита, введенного через норпласт; размеры капилляра 1 мм×30 мм, температура 200 К. Точка 1 ($Q_{кр}$) отвечает появлению автоколебаний давления с амплитудой, равной расстоянию между линиями 1—2 и 3—4; стрелками отмечено начало срыва течения (Q — расход, Δp — перепад давления, R — радиус канала, L — длина канала) [27]

Рис. 11. Зависимость входного эффекта (длины зоны входа l) от нормированного объемного расхода для композиций ПЭ — норпласт на перлите при содержании наполнителя 1—0; 2—10; 3—20; 4—25; 5—30; 6—40 масс. %; температура 180° [27]

Введение наполнителей приводит к появлению у линейных полимеров срыва течения (рис. 10) даже при его отсутствии у базового материала [26, 27, 60]. При повышении концентрации наполнителя, уменьшении длины канала и объема материала перед ним наблюдается тенденция к переходу от напорно-расходных кривых с характерной петлей гистерезиса к кривым течения, с изломом. Эффективное значение напряжения $\tau_{кр}$ (или расхода $Q_{кр}$), отвечающее началу срыва снижается с ростом концентрации наполнителя в системе, однако это снижение незначительно, и для инженерных расчетов величина $\tau_{кр}$ может приниматься постоянной и равной $2,5 \cdot 10^5$ Па.

Наконец, обнаружено, что для всех ВПКМ, независимо от природы матрицы и наполнителя в определенном температурно-скоростном диапазоне деформирования наблюдается резкий рост потерь давления на входе (поправка по Бэгли). Особенность норпластов состоит в том, что для них рост потерь давления на входе при одинаковом содержании минерального компонента начинается при меньших скоростях выдавливания, как это показано на рис. 11. Характерно, что резкий скачок потерь давления на входе происходит при значениях τ , отвечающих срыву течения линейного ПЭ.

Отметим, что введение норпластов в композиции значительно снижает степень разбухания экструдатов, что облегчает получение ряда профильно-погонажных изделий с повышенной размерной точностью.

В настоящее время получены соотношения и созданы методики, позволяющие прогнозировать вязкостные свойства композитов, наполненных норпластами как концентратами наполнителей [25—27, 61].

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования норпластов для получения ВПКМ с заданным комплексом свойств. При этом можно достичь не только улучшения прочностных показателей, но и уменьшить изнашивающую способность материалов при формовании по сравнению с композициями аналогичного состава, полученными по традиционной технологии механического смешения. Переработку таких материалов рекомендуется проводить на машинах с принудительной подачей сырья (на одношнековых экструдерах с рифленой втулкой в зоне загрузки, двухшнековых экструдерах), оснащенных узлом дегазации расплава. Как и в случае переработки смешанных композиций, необходимо использовать экструзионные машины с повышенной мощностью привода по сравнению с экструдерами для чистых полимеров.

Дальнейшие исследования следует, по-видимому, направить как на изучение структурно-морфологических особенностей композиционных материалов на основе норпластов, так и на определение их прочностных показателей при долговременных испытаниях. Можно надеяться, что на основе полимеризационного наполнения будут созданы материалы с высокой долговременной прочностью (долговечностью).

Расширение использования воздействия механических и акустических полей на полимеры в вязкотекучем и твердом состояниях, несомненно, приведет к серьезному прогрессу в промышленности переработки пластических масс. Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования позволяют полнее реализовать в технологической практике новые реологические эффекты, кратко описанные в настоящем обзоре. Это позволяет рассматривать физические воздействия на полимеры как одно из самых перспективных направлений в интенсификации существующих процессов переработки, которое позволило создать принципиально новые методы формирования и получения изделий с комплексом свойств, считавшихся до недавнего времени недостижимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопов Н. С., Дьяковский Ф. С., Новокшонова Л. А. В сб.: Композиционные полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве. Тезисы докл. I Всесоюз. конф., т. 1. Ташкент: Изд. ТашПИ, 1980, с. 22.
2. Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А. Пластич. массы, 1978, № 1, с. 39.
3. Стальнова И. О., Брикентштейн А. А., Фридман М. Л., Попов В. Л., Рудаков В. М., Герисина М. П. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 113.
4. Виноградов Г. В. и др. Инж.-физич. журнал, 1970, т. 19, с. 377.
5. Прокунин А. Н., Фридман М. Л., Виноградов Г. В. Механ. полимеров, 1971, с. 497.
6. Малкин А. Я., Исаев А. И., Виноградов Г. В. Там же, 1975, с. 306.
7. Vinogradov G. V. Polymer Mater., 1971, v. 22, № 1, p. 17.
8. Фридман М. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
9. Крючков А. Н., Баранов А. О., Дорфман И. Я., Ерина Н. А., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Тезисы докл. конф. Математические методы для исследования полимеров. Пушкино, 1983, с. 48.
10. Shimada T., Zachariades A. F. и др. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 1309.
11. Ward I. M. Angew. makromol. Chem., 1982, v. 109/110, p. 25.
12. Ениколопан Н. С., Жорин В. А., Крючков А. Н., Никольский В. Г., Прут Э. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1392.
13. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R. S. Polymer J., 1983, v. 15, p. 327.
14. Sakurada I., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1970, v. 31, p. 57.
15. Гун Г. Я. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Машиностроение, 1980.
16. Томпсен Э., Янг Ч., Кобаяши Ш. Механика пластических деформаций при обработке металлов. М.: Машиностроение, 1969.
17. Lim T. S. L. Polym. Eng. Sci., 1971, v. 11, № 2, p. 240.
18. Мицкевич А. М. В кн.: Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970, с. 71.
19. Абрамов О. В. Там же, с. 427.
20. Фридман М. Л., Власов В. И., Малкин А. Я. Механика полимеров, 1977, с. 535.
21. Фридман М. Л., Малкин А. Я., Власов В. И. Пластич. массы, 1974, № 3, с. 28.

22. Malkin A. Ya., Fridman M. L., Vachagin D. K., Vinogradov G. V. J. Appl. Polym. Sci., 1975, v. 19, p. 375.
23. Хан Ч.-Д. Реология в переработке полимеров. М.: Химия, 1980.
24. Фридман М. Л. В кн.: Новое в реологии полимеров. Материалы XI Всесоюзн. симп. по реологии (Суздаль, 1980). М.: Изд. ИНХС АН СССР, 1982, вып. 1, с. 194.
25. Попов В. Л., Фридман М. Л., Абрамов В. В., Ениколопан Н. С. Реологические и технологические свойства наполненных полимерных материалов. Обзорн. информ. «Переработка пластмасс». М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1981, с. 1.
26. Фридман М. Л., Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Геворгян М. А., Тополкараев В. А. Пластич. массы, 1982, № 2, с. 17.
27. Попов В. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
28. Циприн М. Г. Механика полимеров, 1977, с. 127; 294; 1093.
29. Фридман М. Л., Панов А. К., Вацагин Д. К. В кн.: Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика, т. 1. Минск: Изд. АН БССР, 1975, с. 123.
30. Фридман М. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук, М.: ИНХС АН СССР, 1970.
31. Coleman B. D., Noll W. I. J. Appl. Phys., 1959, v. 11, p. 252, v. 30, p. 1508.
32. Фридман М. Л., Смылова Е. С., Исаев А. И. В сб.: Материалы XVIII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям. М.: Наука, 1973, с. 226.
33. Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 98.
34. Пешковский С. Л. и др. Механика полимеров, 1971, с. 1097.
35. Пешковский С. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1972.
36. Басов Н. И., Леонов А. И. и др. Пластич. массы, 1975, № 2, с. 19.
37. Фридман М. Л., Гуль В. Е. Там же, 1975, № 9, с. 27.
38. Фридман М. Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия, 1977.
39. Флинн Г. В кн.: Физическая акустика, т. 1/Под ред. Э. Мэзона. М.: Мир, 1967, с. 7.
40. Симионеску К., Опреа К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Мир, 1970.
41. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
42. Кнепп Р., Дейли Д., Хэммит Ф. Кавитация. М.: Мир, 1974.
43. Зарембо Л. К., Красильников В. А. Введение в нелинейную акустику. М.: Наука, 1966.
44. Fridman M. L., Peshkovskij S. L., Tukachinsky A. I., Briezicku V. I., Vinogradov G. V. Rheology-1980, VIII Int. Symp., Napoli, 1980, p. 245.
45. Тукачинский А. И., Пешковский С. Л., Бризицкий В. И. В сб.: Реология в переработке полимеров. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1980, с. 142.
46. Пешковский С. Л., Фридман М. Л., Бризицкий В. И., Виноградов Г. В., Тукачинский А. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 706.
47. Peshkovskij S. L., Fridman M. L., Tukachinsky A. I., Vinogradov G. V., Enikolopjan N. S. Polym. Composites, 1983, v. 2, № 4, p. 126.
48. Фридман М. Л., Пешковский С. Л., Тукачинский А. И. В сб.: Научные основы переработки композиционных материалов. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1983, с. 129.
49. Vinogradov G. V., Elkin A. J., Sosin S. E. Polymer, 1978, v. 19, p. 1458.
50. Фридман М. Л., Пешковский С. Л., Тукачинский А. И. В сб.: Научные основы переработки композиционных материалов. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1983, с. 124.
51. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова. М.: Химия, 1980.
52. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1981.
53. Баранов А. О., Ерина Н. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 900.
54. Коршак В. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2286.
55. Сополимеризация/Под ред. А. Хэма. М.: Химия, 1971, с. 616.
56. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 224, с. 1153.
57. Жорин В. А., Кисин Ю. В., Луизи Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2677.
58. Крючков А. Н., Жорин В. А., Лалаян С. С., Прут Э. В., Никольский В. Г., Будницкий Ю. М., Акутин М. С., Ениколопан Н. С. Там же, 1982, т. 24А, с. 184.
59. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопан Н. С. Там же, 1980, т. 22А, с. 397.
60. Фридман М. Л., Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Лобкова М. Л., Геворгян М. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1185.
61. Стальнова И. О., Попов В. Л., Геворгян М. А., Брикеништейн А. А., Абрамов В. В., Максимова Т. В., Фридман М. Л. Пластич. массы, 1982, № 3, с. 15.
62. Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Фридман М. Л. В сб.: Реология в переработке полимеров. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1980, с. 24.
63. Геворгян М. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
64. Баранов А. О., Левин В. П., Перепечко И. И., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1151.

НПО «Пластик», Москва;

Институт химической физики АН СССР, Москва