

Перспективные направления структурной модификации полимеров и полимерных композитов с использованием высоких давлений

В.А.Белошенко, А.А.Аскадский, В.Н.Варюхин

*Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина
Национальной академии наук Украины*

340114 Донецк, ул. Р.Люксембург, 72, факс (062–2)55–0208

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135–5085*

Систематизированы и обобщены результаты исследований структуры и физико-механических свойств полимерных материалов, подвергнутых изостатической обработке и экструзии в твердом состоянии, главным образом жесткоцепных и сетчатых полимеров, полимерных смесей, наполненных композиций.

Библиография — 204 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1044
II. Изостатическая обработка кристаллизующихся полимеров	1045
III. Изостатическая обработка стеклообразных полимеров	1046
IV. Твердофазная экструзия полимеров и полимерных композитов	1054
V. Заключение	1064

I. Введение

В настоящее время модификация полимеров, выпуск которых освоен промышленностью — одна из основных тенденций при создании материалов, обладающих необходимым комплексом характеристик. Используются различные способы направленного изменения структуры и свойств, включающие приемы как химической, так и физической модификации. Несмотря на достигнутые успехи в данном направлении, продолжается поиск новых способов модификации, среди которых перспективными представляются методы обработки давлением.

Высокое гидростатическое давление вызывает как обратимые, так и необратимые изменения физических и механических свойств материалов, способствует образованию их новых модификаций, позволяет осуществлять синтез продуктов, получение которых в обычных условиях невозможно.^{1–7} Первые опыты с применением высокого давления были проведены более 100 лет тому назад, но с тех пор интерес к

его использованию в научных и технологических целях не ослабевает.

Для получения материалов с необходимыми эксплуатационными свойствами применяются различные методы, основанные на использовании высоких давлений, — прессование, прокатка, штамповка, волочение и пр. Они отличаются схемой напряженного состояния материала и величиной гидростатической компоненты тензора напряжений.⁸ Наибольшее развитие из технологических процессов, основанных на непосредственном применении высокого гидростатического давления, получили изостатическое прессование и гидростатическая экструзия.^{7,9–17} Метод изостатического прессования в основном используется при переработке порошков. К его достоинствам относятся весьма высокие физико-механические характеристики конечного продукта, возможность получения изделий сколь угодно сложной формы, простота оснастки, легкость автоматизации. В методе гидрокструзии реализуются практически все основные преимущества пластического формоизменения материалов, включающие наиболее благоприятную схему напряженного состояния, снижение до минимума сил трения, эффект пластификации, обусловленный действием давления. Используя перечисленные выше достоинства метода, можно изменять структуру и деформационно-прочностные характеристики обрабатываемого материала.

Полимеры по сравнению с другими веществами, например металлами, намного чувствительнее к действию давления, однако первые немногочисленные исследования, в которых рассматривались разные аспекты влияния высокого давления на полимеры, были выполнены сравнительно недавно.^{18–22} Активный интерес к изучению свойств полимеров под давлением начал проявляться в 1960-е годы, а периодом наиболее бурного развития этой области можно

В.А.Белошенко. Доктор технических наук, старший научный сотрудник ДФТИ НАН Украины. E-mail: bel@hpress.dipt.donetsk.ua
А.А.Аскадский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9398, e-mail: andrey@ineos.ac.ru

В.Н.Варюхин. Доктор физико-математических наук, директор ДФТИ НАН Украины.

Область научных интересов авторов: физика и механика полимерных и композиционных материалов, применение высоких давлений в процессе их переработки.

Дата поступления 3 марта 1998 г.

считать 1970–1980-е годы, когда были получены фундаментальные теоретические и экспериментальные результаты, определившие роль высоких давлений в формировании комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных материалов.^{23–30}

Методы обработки полимеров давлением, используемые для их структурной модификации, условно можно разделить на две группы. Первую составляют различные способы, основанные на применении изостатической обработки: изостатическое прессование порошков полимеров, обработка всесторонним сжатием изделий в виде блока, структурирование под давлением. Эта группа методов характеризуется шаровым тензором внешних напряжений. Вторая группа включает способы, основанные на совместном действии высокого давления и сдвиговых напряжений (полный тензор внешних напряжений): деформация с применением наковален Бриджмена, ультразвука, ударных волн; прессование; упругодеформационное измельчение; твердофазная экструзия и т.д.

В обзоре рассматриваются методы структурной модификации, которые являются одними из наиболее перспективных в плане практического использования, — разнообразные варианты изостатической обработки и твердофазной экструзии. Они характеризуются высокой эффективностью, технологичностью, возможностью переработки сравнительно больших объемов полимерного сырья. Основная масса исследований, посвященных изостатической обработке или твердофазной экструзии, выполнена на гибкоцепных аморфных или аморфно-кристаллических гомополимерах. Их результаты в значительной мере нашли отражение в ряде обзорных статей и монографий, например в работах^{25, 26, 30, 31}. Поэтому в данном обзоре главное внимание уделено менее известным аспектам проблемы, а именно вопросам модификации жесткоцепных и сетчатых полимеров, полимерных композитов. Более детально рассмотрены новые направления в развитии обсуждаемых методов структурной модификации, в частности твердофазная экструзия порошковой заготовки.

II. Изостатическая обработка кристаллизующихся полимеров

1. Кристаллизация под давлением

Подавляющее число работ по изостатической обработке посвящено кристаллизации под давлением. Основная масса таких исследований выполнена на полиэтилене (ПЭ).^{25, 32–39} Уже в первых экспериментах было обнаружено, что давление не только повышает температуру кристаллизации, но и вызывает определенные структурные изменения в полимере. Так, Матсуока и Максвелл³² получили при высоких давлениях ПЭ необычно высокой плотности, которую объяснили более эффективной упаковкой цепей. Позже Вундерлихом⁴⁰ было показано, что при кристаллизации под высоким давлением не только лучше упаковываются цепи, но и образуются кристаллы нового типа — кристаллиты с вытянутыми цепями (КВЦ). Давление, соответствующее началу образования КВЦ, в соответствии с фазовой диаграммой, находится в области 300–350 МПа.⁴¹

Существуют две основные гипотезы появления КВЦ.³⁴ Согласно первой, КВЦ образуются на зародышах, представляющих собой выпрямленные цепи или пачки цепей,³⁵ согласно второй — под давлением происходит утолщение складчатых ламелей, которые постепенно переходят в КВЦ.^{36, 37}

Заметное воздействие на ход кристаллизации оказывает молекулярно-массовое распределение (ММР). Например, в работе³⁸ показано, что кривые распределения толщины (длины) кристаллитов в направлении молекулярных цепей и

распределения молекулярной массы (M) идентичны при $M < 10\,000$. При $M > 10\,000$ формируются смешанные кристаллиты. Фракции с узкими ММР кристаллизуются в две стадии,⁴² а кристаллизация образцов с широким ММР обычно одностадийная. В смесях фракций при кристаллизации происходит фракционирование и сегрегация, в результате чего образуется подобная эвтектике смесь кристаллитов из полностью выпрямленных молекул с низкой M и кристаллитов из молекул с высокой M , имеющих как выпрямленную, так и сложенную форму.³⁹

Основные отличия в морфологии образцов ПЭ, полученных при атмосферном и высоком давлении, заключаются в следующем. У модифицированного давлением ПЭ ламellarное утолщение происходит лишь до некоторой предельной величины, скручивания ламелей не наблюдается, имеют место сферолитные образования с веерообразной структурой. Последние характеризуются тангенциальной ориентацией C -осей.³⁸

Образование КВЦ при кристаллизации из расплава под давлением обнаружено для ряда других полимеров^{43, 44} и сополимеров.⁴⁵ Наряду с образованием КВЦ в процессе кристаллизации под давлением у многих полимеров происходят фазовые превращения, в результате чего удается получать материалы с новой кристаллической сингонией. Например, в работе²³ отмечается, что в ПЭ, закристаллизованном при 436 МПа, наряду с орторомбической фазой, присутствует триклинная. Если проводить кристаллизацию синдиотактического полипропилена (ПП) при давлениях в несколько сотен мегапаскалей, можно получить новую кристаллографическую модификацию.⁴⁶ Поливинилиденфторид (ПВДФ), закристаллизованный при 507 МПа, представляет смесь двух фаз с различными температурами плавления ($T_{пл}$); ПВДФ, полученный при атмосферном давлении однофазен.⁴⁷ Переход в новую модификацию в случае кристаллизации под высоким давлением отмечен и для полибутена-1.²⁵

Изучение кинетики кристаллизации показало, что высокое давление, как правило, замедляет процесс кристаллизации, т.е. требуется большая степень переохлаждения расплава для достижения той же скорости кристаллизации, что и при атмосферном давлении.^{48, 49} Вместе с тем авторами работы⁵⁰ найдена и немонокотонная зависимость скорости кристаллизации ПЭ от давления, обусловленная изменением кинетики роста кристаллов и явлением топоморфизма.

Перечисленные структурные превращения, происходящие в полимерах в результате кристаллизации под давлением, вызывают изменение их свойств. Как правило, в полимерах появляется более плотная упаковка, повышаются степень кристалличности и $T_{пл}$, измеряемая в атмосферных условиях.^{32, 40} Так, различия плотностей (ρ) образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных при нормальном и повышенном давлениях, составляют $> 2\%$.³² У полиэтилена, модифицированного давлением, вдвое выше динамический модуль Юнга, выше прочность, но меньше пластичность. Аналогичный эффект получен для политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полипропилена.²⁵ Увеличение плотности ПЭ и образование КВЦ при кристаллизации под давлением обуславливают понижение его сжимаемости и интенсивности γ -релаксации.²⁵

2. Отжиг под давлением

Влияние отжига под давлением также изучалось в основном с использованием ПЭ.²⁵ Установлено, что при отжиге образцов ПЭ с кристаллами со сложенными цепями (КСЦ) в соответствующих температурных интервалах наблюдается перестройка структуры с КСЦ в структуру, содержащую КВЦ.⁵¹ Это подтверждается появлением второго (высокотемпературного) пика плавления и результатами морфологических исследований: после такого отжига образуются ламели с поперечными размерами, более чем на порядок

превышающими размеры ламелей в неотожженных образцах. Одновременно возрастает ρ отожженного материала, достигая значений, характерных для структуры с КВЦ. При отжиге образцов с КВЦ-структурой наблюдаются незначительные изменения $T_{пл}$, ρ и морфологии, указывающие на дальнейшее совершенствование их структурной организации. Считается,⁴⁰ что образование КВЦ при отжиге ПЭ под высоким давлением происходит по механизму, аналогичному механизму кристаллизации в условиях всестороннего сжатия, т.е. путем изотермического утолщения ламелей.

Сходные закономерности (повышение степени кристалличности, совершенствование структуры, возрастание $T_{пл}$ и ρ) установлены при отжиге и других аморфно-кристаллических изотропных образцов полимеров.^{25,46} Ориентированные полимеры при отжиге под давлением обнаруживают более сложное поведение. Например, одноосно вытянутые образцы ПЭВП кроме уже отмечавшихся увеличения толщины кристаллитов, повышения $T_{пл}$ и ρ испытывают фазовое превращение.⁵² Некоторая часть материала из ориентированной ромбической модификации переходит в ориентированную триклинную. Вместе с тем резко возрастает степень кристалличности: интенсивность аморфного гало у отожженного образца в 5 раз меньше, чем у исходного.⁵²

При отжиге ориентированных образцов синдиотактического ПП наблюдалось образование новой высокобарической кристаллической модификации.⁴⁶ Отжиг ориентированных образцов ПВДФ также вызывает фазовый переход в твердом состоянии с сохранением первичной ориентации.⁴⁶ При этом образующаяся фаза имеет ρ на 10% выше по сравнению с ρ низкобарической фазы. Отжиг под давлением (как и кристаллизация под давлением) изотропных и ориентированных полимерных образцов отражается на их механических свойствах. В частности, отмечается существенное повышение модулей упругости.^{53,54}

Улучшения свойств полимеров в ряде случаев можно добиться и путем изостатической обработки при комнатной температуре. Наложение всестороннего давления на образцы ПТФЭ с повышенной пористостью приводит к «залечиванию» микропор при давлениях до 80 МПа.⁵⁵ С дальнейшим повышением давления процесс «залечивания» затормаживается. Термоактивационный анализ показал, что «залечивание» пор может быть связано с вязким течением макромолекул. Оно продолжается до тех пор, пока «не выбирается» свободный объем.

Большое значение при проведении изостатической обработки имеет контакт полимера со средой, передающей давление. При отсутствии соответствующей изоляции отрицательное воздействие среды может нивелировать положительную роль давления или ухудшить свойства обрабатываемого материала.⁵⁶

3. Изостатическая обработка порошков

Наиболее распространенными способами переработки порошков полимеров являются экструзия, прессование с последующим свободным спеканием, прессование со спеканием под давлением, литье под давлением.⁵⁷ Выбор какого-либо способа определяется как свойствами полимера, так и характером решаемой технической задачи. Преимущество схемы прессование—свободное спекание заключается в возможности эффективного производства длинномерных изделий за счет разделения операций прессования и спекания. Однако для получения изделий хорошего качества необходимо достижение максимально высокой плотности и равномерности ее распределения по длине и поперечному сечению заготовки. В работе⁵⁸ на примере ПТФЭ марок Ф-2М, Ф-4, Ф-4МБ, Ф-40, Ф-40-П показано, что использование изостатической обработки позволяет добиться указанных свойств с сохранением заданной формы изделия, если эта операция осуществляется после предварительного прессования

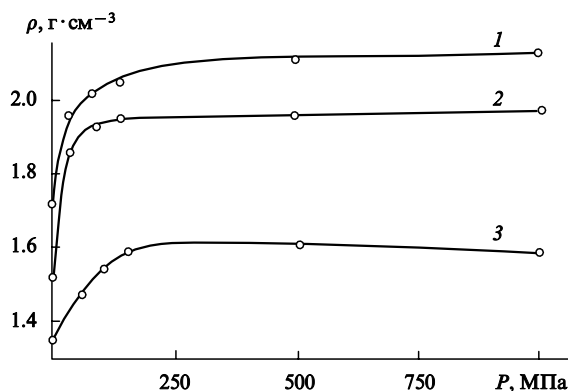


Рис. 1. Зависимость плотности политетрафторэтиленов от давления для порошков Ф-4 (1), Ф-4МБ (2), Ф-2М (3).

порошка. Гидростатические давления 200–250 МПа достаточны для реализации состояния с минимальной пористостью (рис. 1).

Авторами работы⁵⁹ предложена математическая модель, описывающая процесс изостатического прессования полимерных порошков и позволяющая находить значения основного технологического параметра — давления. Этот процесс рассматривается как двухстадийный. Первая стадия связана с относительным смещением и разворотом отдельных частиц. Вторая — с большими упругими деформациями частиц, заполняющих имеющееся свободное пространство. После снятия внешнего давления полимерный материал разрыхляется вследствие обратимости упругих деформаций, и его плотность возвращается на уровень, достигнутый к концу первой стадии. Поэтому относительная плотность спрессованного полимерного порошка всегда меньше единицы. Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей $\rho(P)$ для ПТФЭ подтвердило адекватность модели рассматриваемому процессу изостатической обработки.⁵⁹

В практике порошковых технологий распространены способы формования, отличающиеся от изостатического прессования, например, прессование в жестких матрицах сложной формы или прессование в специальных оболочках. Возникающие при этом технологические проблемы связаны с определением усилия, необходимого для достижения заданной плотности, оценкой давления, оказываемого на стенки матрицы, расчетом распределения плотности по объему заготовки и т.п. Для расчетов силовых параметров указанных процессов могут быть использованы значения параметров модели,⁵⁹ найденные в экспериментах по изостатической обработке.

III. Изостатическая обработка стеклообразных полимеров

1. Влияние давления на свойства аморфных полимеров

Работ, посвященных влиянию изостатической обработки на структуру и свойства аморфных полимеров, чрезвычайно мало. Очевидно, это связано с гораздо меньшими, чем у кристаллических полимеров, возможностями для структурных перестроек. Достаточно подробные исследования на полимерных стеклах выполнены авторами статьи⁶⁰. Для ряда аморфных полимеров показано, что в результате охлаждения образцов при 150 МПа от температуры, превышающей температуру стеклования (T_g), до комнатной удается повысить ρ по сравнению с исходным состоянием на ~1%. Состояние с повышенной плотностью метастабильно, однако релаксация в атмосферных условиях идет медленно. С повышением температуры этот процесс уско-

ряется, однако при $T < T_g$ полного перехода в исходное состояние не происходит. Уплотненные стекла характеризуются повышенными значениями динамического модуля упругости и меньшей величиной диэлектрической постоянной.

Более высокие значения ρ у полимера, застеклованного под давлением, установлены и в работе⁶¹. При этом отмечена нестабильность материала. Характер восстановления ρ при его нагреве зависит от величины использованного давления: на начальной стадии восстановления ρ скорость процесса тем выше, чем больше P .

Технологические исследования, посвященные применению высокого гидростатического давления для структурной модификации полимеров, немногочисленны. Среди них прежде всего необходимо отметить работы Штурмана,^{62, 63} в которых показано благоприятное воздействие отжига под давлением на физико-механические и эксплуатационные характеристики ряда полимеров и полимерных композитов. Например, отжиг ударопрочного полистирола способствует повышению его прочности, ударной вязкости, антифрикционных свойств. Аналогичная термомеханическая обработка образцов стеклонаполненного полиамида наряду с увеличением предела прочности на изгиб и ударной вязкости существенно повышает твердость. Считается,⁶² что упрочняющий эффект обусловлен уплотнением поверхностного слоя и появлением в нем напряжений сжатия, увеличивающих когезионную прочность полимеров. Под действием температуры и давления также повышается молекулярная масса полимеров (уменьшается содержание низкомолекулярных фракций), что соответствующим образом отражается на их свойствах.

2. Структура и свойства сетчатых полимеров, полученных в условиях всестороннего сжатия

Химические реакции, в результате которых формируются сетчатые полимеры, сопровождаются образованием пространственной структуры. Поэтому по сравнению с линейными стеклообразными полимерами для них можно ожидать новых эффектов при изостатической обработке, в частности, необратимых изменений в структуре и свойствах, индуцируемых высоким давлением.

Изучение кинетики отверждения сетчатых полимеров в условиях всестороннего сжатия показало, что в подавляющем большинстве случаев скорость этого процесса с ростом давления увеличивается,^{64–69} причем весьма значительно. Для ряда эпоксидных композиций повышение константы скорости реакции (k) при 250–350 МПа достигает одного-двух порядков величины.^{64, 67} Объемный эффект активации ($\Delta V^\ddagger$) этих реакций отрицателен, увеличение k с повышением давления следует из известной зависимости⁷⁰

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}.$$

Характер влияния давления определяется как типом выбранных реагентов, так и их соотношением. Например, при избытке эпоксидного олигомера (ЭО) возможна сольватация реакционных центров, препятствующая их взаимодействию, в результате чего интенсивность воздействия давления уменьшается.⁶⁹ Результаты работ разных авторов^{64–69, 71} по определению k хорошо согласуются. Обнаружено сокращение времен гелеобразования и стеклования при отверждении ЭО аминами в условиях всестороннего сжатия.⁷¹

Под действием давления наряду с ускоряющим эффектом может иметь место и замедление процесса структурирования. Такой результат установлен, например, при отверждении ЭО аминным комплексом трехфтористого бора^{66, 67} и связан с влиянием давления на константу равновесия (K)

диссоциации этого комплекса на амин (А) и BF_3 , инициирующий полимеризацию



Под воздействием давления равновесие этой реакции смещается влево и концентрация BF_3 в реакционной смеси снижается, а значит, снижается скорость отверждения ЭО.

В исследованиях^{65–69} установлено, что различия в кинетике химических реакций, протекающих при давлениях от 0.1 до 250 МПа, носят количественный характер. Это позволяет предположить отсутствие заметного влияния давления в выбранном диапазоне (0.1–250 МПа) на механизм отверждения и, как следствие, на молекулярный уровень структурной организации эпоксидных полимеров (ЭП). В то же время данные, полученные на полидиметакрилате этиленгликоля,⁷² свидетельствуют, что при достаточно высоких давлениях могут происходить изменения строения молекулярных цепей. Анализ ИК-спектров полидиметакрилата этиленгликоля показал, что в интервале давлений 600–2000 МПа изменяется характер расположения метакрильных групп, проявляющийся в увеличении вероятности их присоединения по типу «хвост к хвосту». Наиболее существенная перестройка молекулярной структуры наблюдается при $P \leq 800$ МПа. Повышение давления практически не влияет на тип присоединения звеньев полиметакрилатных цепей.

Воздействие гидростатического давления на топологическую и надмолекулярную структуры сетчатых полимеров более эффективно, чем на молекулярный уровень их структурной организации. На рис. 2 представлены термомеханические кривые образцов ряда ЭП, отвержденных при разных давлениях.⁷³ Использовались следующие композиции: смесь эпоксидиановой смолы ЭД-20 и полиэпихлоргидрина, отвержденная моноцианэтилентриамином (ЭП-1); эпоксианилиновая смола, отвержденная эвтектической смесью ароматических диаминов (ЭП-2); эпоксидиановая смола, отвержденная 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном (ЭП-3); эпоксидиановая смола ЭД-20, отвержденная метилтетрагидрофталевым ангидридом (ЭП-4); смесь гибкоцепочечного блок-олигомера из эпоксидной смолы и кислого олигомера и сложного диглицидилового эфира, отвержденная метилтетрагидрофталевым ангидридом (ЭП-5); смесь эпоксидиановой смолы ЭД-20 и олигомерных диглицидиловых эфиров на основе диэтиленгликоля, отвержденная триэтаноламинтитанатом (ЭП-6); эпоксидиановая смола ЭД-16, отвержденная метилтетрагидрофталевым ангидридом (ЭП-7).

В результате отверждения под давлением повышается T_g и начальная температура вынужденной высокоэластичности, уменьшается деформируемость полимеров в области высокоэластичности. Эти факты указывают на усиление межмо-

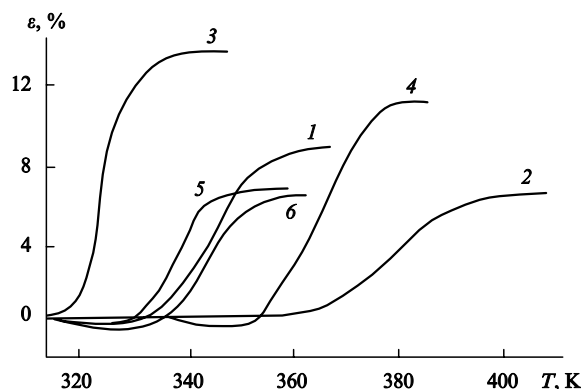


Рис. 2. Термомеханические кривые для эпоксидных полимеров ЭП-4 (1, 2), ЭП-5 (3, 4), ЭП-1 (5, 6) при давлении 0.1 (1, 3, 5) и 200 МПа (2, 4, 6).

Таблица 1. Эффективные концентрации узлов сетки в ЭП.⁷⁴

Полимер	$\nu \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	$\Delta\nu, \%$	Полимер	$\nu \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	$\Delta\nu, \%$
ЭП-1	$\frac{7.3}{7.8}$	7	ЭП-4	$\frac{5.7}{8.1}$	42
ЭП-3	$\frac{12.1}{13.9}$	15	ЭП-5	$\frac{3.6}{4.4}$	22

Примечание. Над чертой — значение ν контрольных образцов, под чертой — значения, полученные при давлении 200 МПа.

лекулярного взаимодействия. Наибольшее влияние оказывает давление на ЭП с крупными узлами (ЭП-4) или длинными цепочками между узловыми ветвлениями (ЭП-5). Повышение T_g достигает 30 К, относительное снижение квазиравновесной эластической деформации — 30%. Последнее равносильно соответствующему возрастанию равновесного модуля упругости, т.е. повышению жесткости полимерной сетки. В случае ЭП с компактными узлами (ЭП-1) рассматриваемые изменения менее значительны. Эти факты свидетельствуют о том, что изменение T_g под действием давления обусловлено преимущественно изменением упаковки узлов. Сформированная структура «замораживается» при $T < T_g$ и сохраняется после снятия давления. Появление аномалий на термомеханических кривых модифицированных образцов ЭП-1 и ЭП-5 вблизи T_g , по-видимому, является следствием релаксации «замороженных» сжимающих напряжений.

Основной параметр топологической структуры рассматриваемого типа полимеров — концентрация узлов сетки (ν). В табл. 1 приведены значения ν для некоторых исследованных ЭП.⁷⁴ Для всех композиций отверждение в условиях всестороннего сжатия способствует повышению ν , причем наибольшие значения $\Delta\nu$ достигаются для ЭП-4 и ЭП-5 ($\Delta\nu$ оценивали как отношение прироста ν , обусловленного давлением, к величине ν контрольного образца).

Результаты термомеханического анализа согласуются с данными импульсного ЯМР,⁶⁸ согласно которым структурирование под давлением повышает температуру «ядерного» стеклования (T_g'), соответствующую температуре появления двух «кинетических фаз» с временами ядерной магнитной поперечной релаксации T_{2b} и T_{2c} , и уменьшает молекулярную подвижность (рис. 3). При $T > T_g'$ изменения молекуляр-

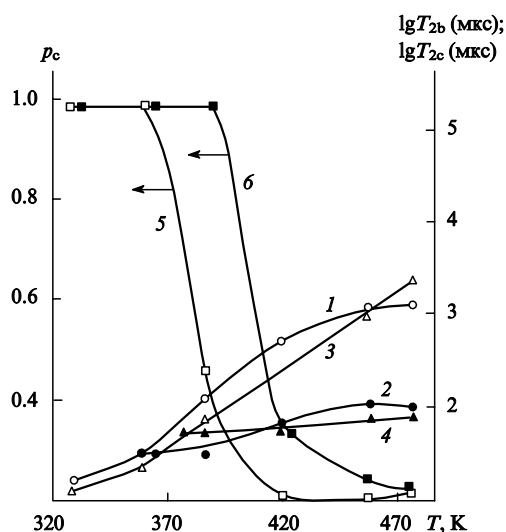


Рис. 3. Температурные зависимости времен ядерной магнитной релаксации T_{2b} (1, 3), T_{2c} (2, 4) и населенности протонов p_c (5, 6) для ЭП-1 при давлении 0.1 (1, 2, 5) и 150 МПа (3, 4, 6).

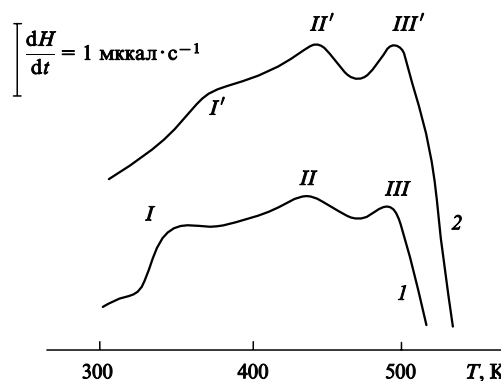


Рис. 4. Кривые ДСК для ЭП-1 при давлении 0.1 (1) и 100 МПа (2). I–III и I'–III' — см. текст.

ной подвижности наблюдаются лишь для наиболее подвижных (T_{2b}) фрагментов полимерной сетки, что свидетельствует о влиянии давления также и на упаковку межузловых цепей.

В работе⁷⁵ установлены различия спектров внутреннего трения модифицированных давлением и контрольных образцов ЭП. Это указывает на меньшую интенсивность мелкомасштабных релаксационных процессов и соответствующий им более узкий набор времен релаксации.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) отвержденных образцов ЭП наблюдаются три эндотермических максимума (рис. 4), отвечающие областям «размораживания» молекулярной подвижности различного масштаба: низкотемпературный максимум I связан с «размораживанием» некооперативного движения сегментов в местах менее плотной упаковки (β -переход); максимум II при 440 К соответствует кооперативному α -переходу стеклования; высокотемпературный максимум III при 490 К обусловлен молекулярной подвижностью в высокоэластическом состоянии.⁷⁶ Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 4 показывает, что обработка давлением приводит к понижению интенсивности максимума I и его смещения к более высоким температурам (I' на кривой 2), что обусловлено подавлением мелкомасштабного молекулярного движения на уровне сегментов (отрезков цепи). Второй максимум у модифицированного полимера также расположен при более высоких температурах (II' на кривой 2). Интенсивность молекулярного движения при этом не меняется.

Таким образом, совокупность данных термомеханического анализа, импульсного ЯМР, спектров внутреннего трения, ДСК дает основание считать, что отверждение ЭП в условиях высоких давлений вызывает заметные изменения на топологическом и надмолекулярном уровнях их структурной организации, проявляющиеся в увеличении эффективной плотности узлов и усилении межмолекулярного взаимодействия.

Этому выводу, на первый взгляд, противоречат результаты работы⁷⁷, в которой также изучалось структурирование ЭП в условиях высоких давлений. Согласно данным этой работы, образцы, отвержденные при 500–1000 МПа, имеют более низкие значения T_g , чем отвержденные при атмосферном давлении. Оценка степени сшивания модифицированных ЭП показала незавершенность этого процесса в указанных образцах. Возможно, отрицательный эффект от действия давления появился из-за того, что авторы не скорректировали температурный режим отверждения. Известно, что изменение T_g с ростом давления составляет $0.15–0.30 \text{ град} \cdot \text{МПа}^{-1}$. Традиционно в практике отверждения эпоксидных смол конечная температура отверждения композиции подбирается такой, чтобы она превышала ожидаемую температуру стеклования ЭП.⁷⁸ В этом случае дости-

гается наибольшая степень превращения. При перенесении температурного режима, соответствующего атмосферному давлению, в область $P > 500$ МПа в силу отмеченной причины происходит застекловывание полимера до достижения им необходимой полноты превращения. Реакция тормозится и, как следствие, появляется нежелательный результат.

Возможен и другой механизм разрыхления полимерной сетки при отверждении ЭП под давлением, аналогичный предложенному в работе⁷². Авторы этого исследования, рассматривая зависимость ν от давления для ПДМА, предположили, что в предельно сшитом сетчатом полимере устанавливается равновесие между сшивками, приводящими к уменьшению объема системы, и разрыхляющими сшивками. Расчет показал, что при больших давлениях будет происходить уменьшение ν , поскольку начиная с некоторой критической концентрации сшивки препятствуют упаковке каркаса сетки.

Для бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)оксида (МЭКДЭ), полимеризованного при 85–550 МПа, в отличие от ЭП, с ростом давления наблюдается уменьшение температур стеклования и вынужденной высокоэластичности, а также повышение деформируемости в высокоэластическом состоянии.⁷⁹ Это, по мнению авторов статьи⁷⁹, обусловлено изменениями, происходящими на молекулярном уровне структурной организации МЭКДЭ. При полимеризации под давлением возрастает вероятность изотактического присоединения звеньев в главных макроцепях МЭКДЭ. Для такой модификации характерны более низкие значения T_g , чем для модификации с атактическим типом присоединения звеньев.

На верхнем уровне в «структурной иерархии» сетчатых полимеров находится микроструктура, морфологической единицей которой является глобула.^{78, 80, 81} Глобулярный характер микроструктуры проявляется либо на поверхности шлифа после травления, либо на поверхности разрушения, под действием нагрузки. В первом случае вытравливаются наиболее слабые участки полимерной сетки, т.е. глобулярный рельеф отражает фронт химического разрушения, скорость которого обратно пропорциональна плотности молекулярной упаковки.⁸² Во втором — разрушение идет по межглобулярным границам.⁸³ Это позволяет рассматривать глобулу как локальное сгущение трехмерной сетки, проявляющееся как частица при травлении или механическом разрушении.⁸²

Сопоставление микроструктур контрольных образцов ЭП и образцов, отвержденных при высоких давлениях, показывает, что под действием гидростатического давления уменьшаются размеры глобулярных образований и толщины разделяющих их границ, структура становится более однородной.^{62, 68, 84, 85} В табл. 2 приведены результаты оптико-микроскопических исследований ряда эпоксидных композиций, иллюстрирующие это положение. При большом разрешении микроскопа видно, что каждая из глобул состоит из более мелких образований. Результаты электронно-микроскопических исследований структуры ЭП⁸⁴ коррелируют с данными световой микроскопии, что свидетель-

ствует о наличии связи между наблюдаемыми морфологическими образованиями. Более мелкодисперсная структура ЭП, полученных под высоким давлением, по сравнению со структурой ЭП, отвержденных при атмосферном давлении, обусловлена тем, что в результате ускорения процессов структурирования образуется большее число центров с прореагировавшими реакционноспособными группами, которые создают основу для дальнейшего формирования гетерогенной морфологии ЭП.⁸⁶

Влияние давления на микроструктуру МЭКДЭ аналогично влиянию на структуру ЭП. Электронно-микроскопические исследования⁷⁹ показывают, что полимеризация в условиях всестороннего сжатия обуславливает уменьшение размера глобул с 500 (при 0.1 МПа) до 300–350 Å. При этом с повышением давления формируются все более ярко выраженные агрегаты удлиненной формы, представляющие собой совокупность глобул, подстроенных друг под друга.

Интересный результат получен в работе⁸⁷, посвященной изучению структуры фенолофурфурольной композиции на основе триметилфенолята железа (Fe-ТМФ). В исходной композиции Fe-ТМФ образует ионные кластеры, которые при структурировании системы коагулируют с образованием ассоциатов. Высокое давление способствует последнему процессу и появлению более крупных металлосодержащих частиц. Вместе с тем давление влияет на физико-химические процессы, протекающие в этих частицах при отверждении композиции, что приводит к изменению их фазовой структуры от аморфной к кристаллической. Увеличение размера кластера сопровождается появлением большого количества магнетита и повышением степени упорядоченности его структуры.

Изменения на различных уровнях структурной организации сетчатых полимеров, вызываемые давлением, отражаются на их физико-механических свойствах. Прежде всего следует указать на возрастание плотности, которое отмечается во многих работах (см., например,^{75, 79, 85}). Объясняется это тем, что давление препятствует образованию макроскопических дефектов в виде пор или трещин и способствует уменьшению свободного объема за счет лучшей упаковки полимера. Зависимость $\rho(P)$ в области сравнительно невысоких давлений линейна, однако по мере увеличения P величина ρ асимптотически приближается к некоторому предельному значению.⁷⁹

В табл. 3 отражены деформационно-прочностные характеристики образцов МЭКДЭ при различных давлениях, установленные в испытаниях на сжатие.⁷⁹ Видно, что с ростом давления модуль упругости (E) и предел прочности (σ_p) увеличиваются до определенных значений. В области 425–550 МПа происходит снижение этих параметров. Экстремальное изменение механических свойств может быть обусловлено конкуренцией между изменениями на микро- (ρ) и топологическом (ν) уровнях структуры и на уровне макроцепей. При сравнительно небольшом давлении доминируют эффекты, связанные с увеличением ρ и ν . В области ≥ 400 МПа преобладает механизм присоединения метакрильных групп.⁷²

Таблица 2. Средний размер глобул (d) и содержание групп глобул разных размеров при различных давлениях.^{62, 68}

Поли- мер	P , МПа	d , мкм	Содержание (%) групп глобул разных размеров, мкм										
			1–1.4	1.4–2	2–2.8	2.8–4	4–5.6	5.6–8	8–11.2	11.2–16	16–22.4	22.4–32	32–44.8
ЭП-1	0.1	5.6	—	0.2	0.4	16.4	41.7	30.8	6.8	3.4	0.2	—	—
	200	3.5	—	4.4	29.2	35.8	19.9	9.5	1.2	—	—	—	—
ЭП-3	0.1	9.8	—	—	0.9	6.2	11.3	20.3	24.1	28.6	7.8	0.6	0.2
	100	6.7	0.6	5.6	5.8	11.6	18.5	26.9	19.4	9.4	2.0	0.2	—
ЭП-6	0.1	6.0	0.8	6.0	11.4	16.1	16.1	21.3	20.1	6.8	1.2	0.2	—
	200	5.6	0.8	7.2	9.0	19.8	23.2	21.8	11.4	6.2	0.8	—	—

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства МЭКДЭ при различных давлениях.

P , МПа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	σ_p , МПа	P , МПа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	σ_p , МПа
0.1	2.20	230	340	2.60	250
85	2.35	235	425	2.55	245
170	2.35	220	550	2.40	230
255	2.45	230			

С данными работы ⁷⁹ согласуются результаты испытаний на сжатие образцов ЭП, отвержденных при атмосферном и повышенном давлениях.^{74, 85} Более высокие механические свойства модифицированных ЭП объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия и уменьшением структурной неоднородности при отверждении в условиях всестороннего сжатия. Наиболее существенные изменения свойств достигаются при большом отклонении состава эпоксидных композиций от стехиометрического, когда количество непрореагировавших эпоксидных групп существенно возрастает. При этом происходит значительное ослабление межмолекулярного взаимодействия на границе глобулярной и межглобулярной фаз и, как следствие, резкое снижение прочностных характеристик контрольных образцов. Под действием давления увеличивается частота сшивок (уменьшается степень неоднородности) полимера, повышается связность надмолекулярных образований, что способствует сохранению достаточно высоких значений прочности.

Данные испытаний ЭП на растяжение имеют сходный характер. Фрактографические исследования ⁷⁵ показывают, что при модифицировании давлением механизм разрушения не изменяется. Различия фрактограмм сравниваемых образцов имеют лишь количественный характер: у модифицированных ЭП структурные элементы фрактограмм более мелкие.

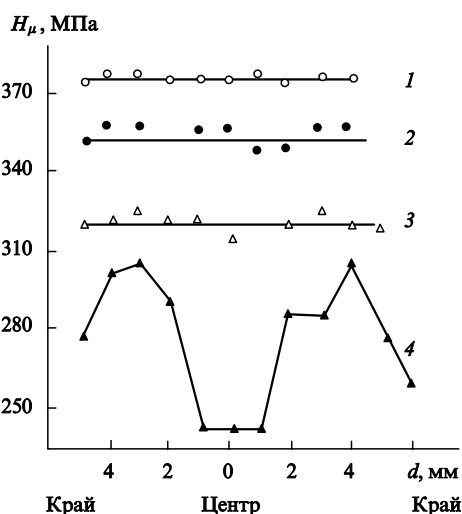
Перспективным способом улучшения механических свойств полимеров считается отверждение под давлением наполненных композиций, особенно если используются наполнители, имеющие низкую поверхностную энергию или склонные к седиментации. На рис. 5 представлено распределение микротвердости по сечению цилиндрических образцов ЭП-2, полученных при разных давлениях. Уровень микротвердости H_μ у модифицированного полимера по сравнению

с контрольным образцом выше, а разброс значений примерно одинаков. При введении порошка мелкодисперсного графита картина резко меняется: у полимера, полученного в условиях всестороннего сжатия, наблюдается незначительное увеличение неоднородности в распределении H_μ , у контрольных образцов максимальное отклонение H_μ от среднего значения достигает 20% при содержании наполнителя 10–30 мас.%. Такое изменение H_μ в последнем случае обусловлено расслоением композиции вследствие процессов седиментации. Под действием высокого гидростатического давления увеличивается вязкость отверждаемой композиции, поэтому процессы седиментации подавляются, микроструктура композита становится более однородной.

В работе ⁷⁵ изучены диэлектрические свойства ЭП, полученных при атмосферном и повышенном давлениях. Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) модифицированных полимеров выше, чем контрольных образцов, а наибольшие различия ρ_v наблюдаются у образцов в высокоэластическом состоянии. Исследованные ЭП имели ионный тип проводимости, поэтому повышение ρ_v объясняется снижением подвижности ионов, вызванным большими значениями ρ и v у модифицированных полимеров. Температурные зависимости ρ_v , тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') коррелируют между собой.⁷⁵ Максимумы $\text{tg}\delta$ и ϵ' , обусловленные α -релаксацией у модифицированного ЭП, а также соответствующий излом на зависимости $\rho_v(T)$, расположены при более высоких температурах по сравнению с соответствующими максимумами для контрольных образцов. Кроме того, модифицированные полимеры имеют меньшие абсолютные значения ϵ' .

Исследования термостойкости ЭП показали,⁸⁸ что для образцов в форме блока заметных отличий характеристических температур сравниваемых объектов не обнаружено. При измельчении у модифицированных образцов отмечается повышенное значение начальной температуры термодеструкции по сравнению с такой температурой контрольного образца. На основе анализа изменения температуры термодеструкции при отжиге измельченных образцов в среде кислорода и инертной атмосфере сделано предположение, что отверждение под давлением влияет на характер упаковки молекулярных цепей, в результате чего наиболее «уязвимые» химические связи оказываются экранированными от кислорода.

Большими потенциальными возможностями для структурной модификации обладают полимеры на основе взаимопроницающих полимерных сеток (ВПС). Такие полимеры получают путем одновременного или последовательного отверждения.⁸⁹ В серии работ Ли и Кима^{90–93} рассмотрено влияние гидростатического давления на структуру и свойства одновременно отвержденных ВПС на примере системы полиуретан–полистирол (ПУ–ПС). Выявлены закономерности поведения композиций ПУ–ПС, представляющих собой смеси линейных полимеров или полимеры типа полуВПС. Установлено, что при синтезе в условиях всестороннего сжатия происходит повышение ρ конечного продукта реакции (увеличение ρ наблюдается в интервале 0.1–250 МПа, в области более высоких давлений ρ не зависит от давления). Характер температурной зависимости тангенса угла механических потерь также меняется с ростом давления. На зависимости $\text{tg}\delta(T)$ композиции, синтезированной при атмосферном давлении, имеется два максимума, отвечающие каждой из составляющих композиции (рис. 6). При синтезе под высоким давлением положения температурных максимумов смещаются навстречу друг другу и в конечном счете максимумы сливаются, образуя один пик. Данный пик формируется за счет вырождения ПУ-максимума. Температура стеклования доминирующей фазы (ПС) снижается с ростом давления и это обуславливает пологую форму зависимости $T_g(P)$ при ~ 1000 МПа. Наблюдаемый эффект авторы связы-

**Рис. 5.** Распределение микротвердости H_μ цилиндрических образцов ЭП-2 (1, 2) и ЭП-2 с 10 мас.% графита (3, 4) при давлении 0.1 (2, 4) и 200 МПа (1, 3).

d — диаметр цилиндра.

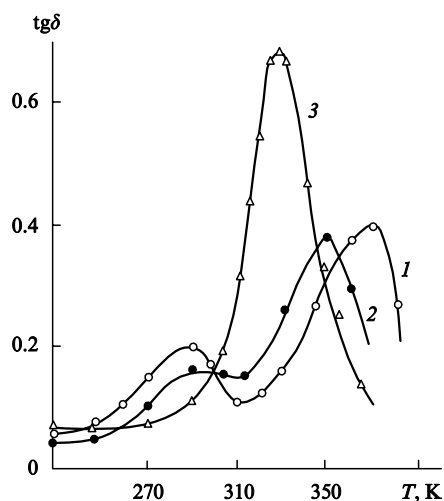


Рис. 6. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для ВПС-системы полиуретан-полистирол с содержанием 50 мас. % полиуретана при давлении 0.1 (1), 250 (2) и 1000 МПа (3).

вают с повышением совместимости фаз как для смеси линейных полимеров, так и для полу-ВПС и ВПС (рис. 7).

Данные электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что морфология системы ПУ-ПС, синтезированной при атмосферном давлении, представляет собой некоторую достаточно однородную структуру из ПУ- и ПС-фаз. С повышением давления синтеза в ПУ-фазе образуются полностью диспергированные домены, размер которых уменьшается по мере увеличения совместимости фаз. При 1000 МПа размер доменов составляет 30–50 Å, что соответствует молекулярному уровню смешения. Размер доменов увеличивается при уменьшении плотности сшивки в ВПС. Результаты изучения морфологии ВПС-системы ПУ-ПС методом динамического механического анализа и данных электронно-микроскопических исследований хорошо согласуются.

В случае полу-ВПС и смеси линейных полимеров, полученной при атмосферном давлении, ПУ-фаза образует матрицу, но с повышением давления проявляется тенденция к диспергированию данной фазы. Наиболее заметна такая тенденция для систем, в которых ПУ-компонента имеет линейную структуру.

Продолжительный отжиг при 0.1 МПа и $T < T_g$ смесей ПУ-ПС, модифицированных давлением, способствует частичному восстановлению спектра $\text{tg}\delta(T)$, характерного для контрольных образцов, синтезированных в атмосферных условиях. При повышении температуры отжига до

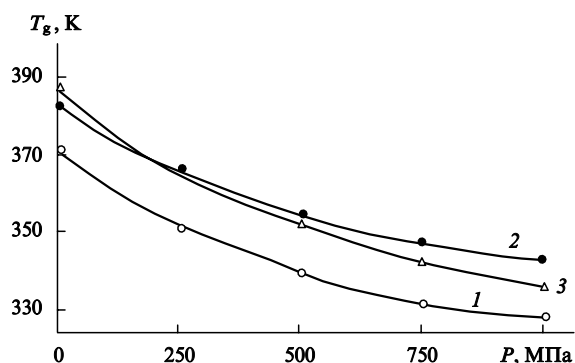


Рис. 7. Зависимости температуры стеклования T_g от давления синтеза для системы полиуретан-полистирол. 1 — ВПС, 2 — полу-ВПС, 3 — смесь полимеров.

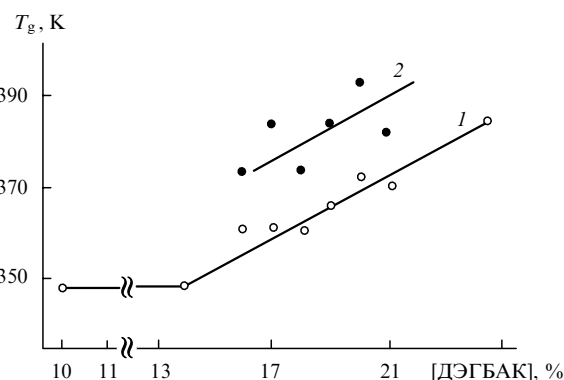


Рис. 8. Зависимости температуры стеклования T_g эпоксино-аллиловых полимеров от концентрации ДЭГБАК.

P , МПа: 1 — 0.1 (контрольный образец); 2 — 200 МПа.

$T > T_g$ происходит полное фазовое разделение (характерное для контрольных образцов), о чем свидетельствует совпадение спектров механических потерь отожженных и контрольных образцов.

Особенности структурообразования и свойства последовательно отвержденных ВПС, синтезированных под давлением, изучены в работах^{94–96} на примере эпоксиноаллиловых полимеров. В качестве аллилового мономера использовался диэтиленгликольбисаллилкарбонат (ДЭГБАК), ЭО — эпоксидиановые смолы. Исследование кинетики предполимеризации (формирования аллиловой сетки), выполненное методами ротационной вискозиметрии и измерения ρ_v , показало, что давление наряду с ускорением процесса и увеличением средней степени полимеризации вызывает или усиливает гель-эффект. При этом даже сравнительно небольшое повышение начальной концентрации ДЭГБАК приводит к изменению направления реакции в сторону образования сетчатого продукта.

Изменения, вызываемые давлением в структуре и свойствах предполимера, наследуются при окончательном отверждении композиции (отверждении эпоксидной составляющей) при 0.1 МПа. Согласно данным термомеханического анализа, для полимеров, полученных с использованием давления, характерны высокие значения температур стеклования и высокоэластичности, но относительно узкий температурный интервал стеклования. На рис. 8 представлены зависимости T_g эпоксино-аллиловых композиций от концентрации ДЭГБАК, соответствующие различным условиям синтеза предполимера. Увеличение концентрации ДЭГБАК, начиная с некоторого значения, приводит к линейному росту T_g . С «поведением» T_g коррелирует изменение ν , вызванное увеличением содержания аллилового компонента и давлением (табл. 4).

Таблица 4. Структура и свойства эпоксино-аллиловых полимеров, полученных при различных давлениях.

[ДЭГБАК], %	$\nu \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	T_g , К	ΔT_g , К	ΔC_p , кДж · (кг · К) ⁻¹	H_{μ} , МПа
16	6.0	343	50	0.24	150
	7.8	353	30	0.21	180
17	7.0	343	60	0.29	220
	9.2	358	30	0.21	180
18	7.6	343	60	0.38	250
	9.2	358	20	0.21	185

Примечание. Над чертой — характеристики контрольных образцов, под чертой — характеристики образцов, полученных с использованием давления 200 МПа.

Изучение релаксационных и теплофизических свойств полимеров, полученных при концентрациях ДЭГБАК, обеспечивающих формирование полимер-полимерных структур типа ВПС, показало следующее. В области T_g наблюдается симметричный максимум $\lg \delta$ и скачок теплоемкости (ΔC_p). У полимерных композиций, модифицированных давлением, отмечаются более высокие значения T_g , уже интервал стеклования (ΔT_g), меньше величины ΔC_p .

Существование единственной температуры стеклования и ее линейная зависимость от концентрации аллилового компонента у исследованных композиций указывает на высокую степень взаимного проникновения эпоксидного и аллилового полимеров.^{97,98} Для таких систем проследить влияние давления на изменение совместимости сеток и морфологию полимеров сложно. Тем не менее результаты экспериментов позволили сделать ряд заключений. Характерные отличия значений T_g , ΔT_g , ΔC_p полимеров (см. рис. 8, табл. 4), связанные с использованием высокого давления на стадии предполимеризации, свидетельствуют о наличии модифицирующего эффекта давления. Давление прежде всего влияет на степень полимеризации ДЭГБАК: при одинаковых начальных концентрациях аллилового мономера у синтезируемого в условиях всестороннего сжатия предполимера наблюдается более высокая степень конверсии, а следовательно, повышается вероятность образования и более частой сетки узлов химических связей. При отверждении ЭО различия в частоте аллиловых сеток сохраняются, что отражается на значениях ν и T_g сравниваемых полимеров.

Известно,⁷⁶ что по величинам ΔT_g и ΔC_p в определенной степени можно судить об однородности структуры полимеров: с повышением однородности значения ΔT_g и ΔC_p уменьшаются. Отсюда следует, что давление способствует гомогенизации структуры полимерных композиций. На это же указывают и данные исследований малоуглового рентгеновского рассеяния: интенсивность рассеяния в случае образцов, полученных с применением гидростатического давления, значительно ниже, чем у контрольных образцов (рис. 9). Этот эффект может быть вызван различными причинами, например, большим проникновением ЭО в аллиловую сетку при получении предполимера под высоким давлением, а также формированием менее дефектной аллиловой сетки. В итоге рассмотренные факторы приводят к улучшению совместимости сеток.

С этим выводом согласуются данные измерений микротвердости H_μ , служащей мерой локальной пластичности (см.

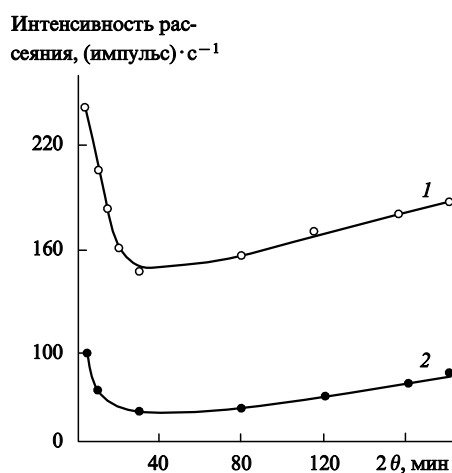


Рис. 9. Результаты изучения эпоксидно-аллиловых полимеров (содержание ДЭГБАК — 18 мас.%) методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Предполимеризация при давлении 0.1 (I) и 200 (2) МПа.

табл. 4). Более низкие значения H_μ у полимеров, модифицированных давлением, могут быть вызваны явлением пластификации, обусловленным повышением совместимости сеток.⁹⁹

3. Получение олигомерных продуктов методом сплавления под давлением

Модифицирующий эффект давления может быть использован не только при получении сетчатых полимеров и полимер-полимерных систем, но и при синтезе их реакционноспособных компонентов. В работе¹⁰⁰ рассмотрено воздействие гидростатического давления на процесс сплавления эпоксидиановой смолы ЭД-22Ф с бисфенолом А и исследован фракционный состав продукта реакции. При изучении кинетики сплавления использовали метод титрования реакционных групп: эпоксидных (Э), ОН-групп спиртов (С), ОН-групп фенола (Ф). Фракционный состав изучали методом гель-хроматографии.

На рис. 10 представлены типичные хроматограммы продукта реакции, полученного при сплавлении эпоксидной смолы в течение 1 ч. Отнесение пиков приведено в табл. 5. Влияние экспозиции и давления на фракционный состав эпоксидных смол отражено в данных табл. 6, изменение молекулярных параметров — данных табл. 7.

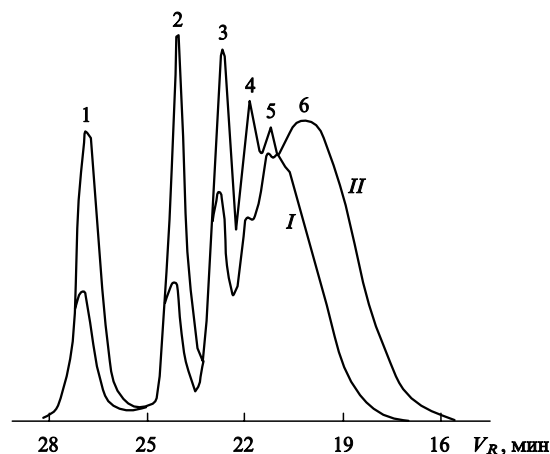


Рис. 10. Хроматограммы продукта сплавления эпоксидной смолы с бисфенолом А.

P, МПа: I — 0.1, II — 100; цифры у кривых — номера пиков в табл. 5.

Несмотря на некоторый разброс параметров, приведенных в табл. 7, четко прослеживается ускорение процесса под воздействием давления. Давление приводит к увеличению доли высокомолекулярных фракций и степени поликонденсации (см. табл. 6). В то же время такой интегральный показатель, как полидисперсность, меняется сравнительно мало.

Таблица 5. Время удерживания (τ), степень поликонденсации (m) и молекулярная масса продукта сплавления эпоксидной смолы с бисфенолом А (см. рис. 10).

№ пика	τ , мин	m	M	№ пика	τ , мин	m	M
1	26.9	0	340	5	21.5	4	1476
			—				1364
2	24.2	1	568	6	20.2	5	1592
3	22.8	2	908		19.4 ^a	7	1936
			796		18.2 ^a	10	2620
4	22.0	3	1136		17.0 ^a	14	3532

^a Данные полимерные продукты на хроматограмме не проявляются отдельными пиками, но «находятся» в хвостовой части пика № 6.

Таблица 6. Изменение фракционного состава эпоксидных смол в процессе их синтеза.

Время, ч	Содержание фракции (%) при степени поликонденсации							
	0	1	2	3	4–6	7–9	10–13	≥ 14
1.00	17.9	19.0	19.6	14.9	23.9	4.1	0.6	—
	8.8	8.0	13.5	16.8	28.0	15.5	7.6	1.8
1.25	15.8	17.4	22.0	6.6	32.2	5.2	0.8	—
	8.0	6.0	14.0	19.0	27.1	15.8	8.0	2.1
1.50	14.6	16.5	18.3	14.1	29.7	5.8	1.0	—
	7.9	5.5	13.7	20.4	25.9	16.0	8.1	2.5
1.75	12.9	15.0	17.0	15.1	32.3	6.5	1.2	—
	7.5	5.4	13.4	21.1	25.5	16.1	8.2	2.8
2.00	10.7	14.4	16.2	14.5	36.0	6.8	1.4	—
	7.4	5.3	14.5	20.8	24.6	16.2	8.2	3.0
2.50	8.6	12.3	15.0	12.3	43.3	7.0	1.5	—
	7.3	5.1	13.3	22.2	24.4	16.3	8.3	3.1

Примечание. Здесь и в табл. 7 над чертой — значения, полученные для контрольных образцов, под чертой — значения для образцов, синтезированных при 100 МПа.

Синтез (рост цепи) под давлением олигомерных продуктов может быть представлен следующей упрощенной схемой:^{101–105}

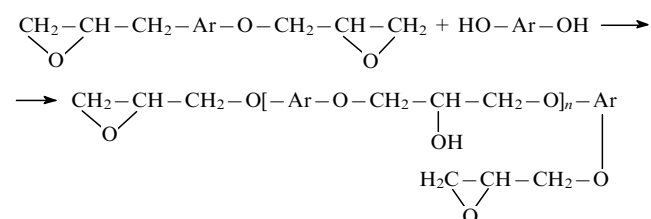
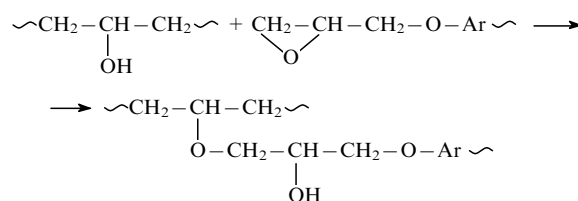


Таблица 7. Кинетические параметры синтеза и молекулярные параметры полученных эпоксидных смол.

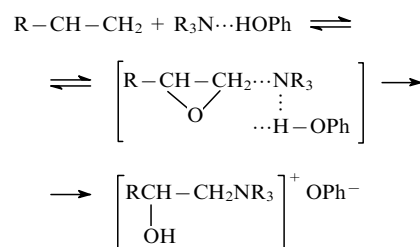
Вре- мя, ч	$k \cdot 10^4$, с^{-1}	b	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	U	$\bar{f}_n^{\ominus}$	$\bar{f}_w^{\ominus}$	$\bar{f}_n^{\Phi}$	$\bar{f}_n^{\text{C}}$
0.5	$\frac{1.1}{1.4}$	$\frac{0.15}{0.04}$	—	—	—	—	—	—	—	—
0.75	$\frac{1.1}{1.5}$	$\frac{0.15}{0.04}$	—	—	—	—	—	—	—	—
1.00	$\frac{1.1}{1.6}$	$\frac{0.16}{0.04}$	$\frac{799}{1059}$	$\frac{1100}{1548}$	$\frac{1387}{1968}$	$\frac{1.4}{1.4}$	$\frac{1.6}{1.4}$	$\frac{2.2}{2.0}$	$\frac{1.1}{0.8}$	$\frac{1.4}{2.6}$
1.25	$\frac{1.1}{1.6}$	$\frac{0.16}{0.04}$	$\frac{863}{1100}$	$\frac{1215}{1600}$	$\frac{1547}{2020}$	$\frac{1.4}{1.5}$	$\frac{1.6}{1.2}$	$\frac{2.2}{1.8}$	$\frac{1.1}{0.6}$	$\frac{1.6}{2.9}$
1.50	$\frac{1.1}{1.5}$	$\frac{0.17}{0.04}$	$\frac{867}{1100}$	$\frac{1227}{1600}$	$\frac{1562}{2000}$	$\frac{1.4}{1.5}$	$\frac{1.5}{1.2}$	$\frac{2.1}{1.7}$	$\frac{1.0}{0.5}$	$\frac{1.7}{2.9}$

Примечание. Средние молекулярные массы ($\bar{M}_n$ — среднечисленная, $\bar{M}_w$ — среднemasовая, $\bar{M}_z$ — z-средняя) рассчитаны с использованием данных хроматограмм, а средние функциональности — по формулам: $\bar{f}_n^C = \bar{M}_n c_{\Sigma} / 1000$, $\bar{f}_w^C = \bar{M}_w c_{\Sigma} / 1000$, $\bar{f}_n^{\Phi} = \bar{M}_n c_{\Phi} / 1000$, $\bar{f}_n^C = \bar{M}_n c_C / 1000$, где c_{Σ} , c_{Φ} , c_C — концентрации групп Э, Ф, С в реакционной смеси. Селективность обозначена b .

Он может сопровождаться побочной реакцией — разветвлением цепи



Считается,¹⁰⁵ что с эпоксигруппой в основной реакции взаимодействуют полярный комплекс третичный амин (R_3N) — фенол ($HOPh$) и реакция протекает по схеме



Кинетика этого процесса описывается уравнением второго порядка

$$-d[\Theta]/dt = k[\Theta][R_3N]_0,$$

поскольку концентрация реакционного комплекса $R_3N \cdots HOPh$ определяется исключительно концентрацией третичного амина. Учитывая, что в ходе реакции $[R_3N] = \text{const}$,¹⁰² рассматриваемый процесс можно описать кинетическим уравнением первого порядка при заданной концентрации R_3N .

В действительности процесс намного сложнее, поскольку в системе равновесно образуются комплексы Φ_m , $\Phi_m\text{Э}$, $\Phi_m\text{А}$ ($m = 1 - \infty$), где m — степень ассоциации фенола в комплексе, А — амин. Активными являются комплексы $\Phi_m\text{А}$ при $m = 1$ и 4. Все это существенно осложняет кинетическое описание сплавания, поскольку в реакциях роста и разветвления цепи в качестве активных частиц следует рассматривать Н-комплексы и (или) контактные ионные пары¹⁰²

$$A + \sim OH \rightleftharpoons \text{H-комплекс} \rightleftharpoons \text{контактная ионная пара.}$$

Низкая кислотность образующегося в реакции роста цепи спирта не позволяет ему конкурировать с фенолом в комплексообразовании. Поэтому побочная реакция в присутствии фенола затруднена и ею в первом приближении можно пренебречь.^{101–103}

В табл. 7 приведены эффективные значения константы скорости реакции (k), рассчитанные по расходованию эпокси- групп (уравнение первого порядка). Видно, что соблюдается примерное постоянство k в исследованных условиях. Это обстоятельство подтверждает предположение о том, что основной вклад в скорость данной реакции вносят комплексы амина с фенолом, а не свободные ионы.¹⁰²

Тот факт, что формально-кинетические описания реакций при 0.1 и 100 МПа совпадают, можно интерпретировать как свидетельство в пользу неизменности механизмов этих процессов в изучаемой системе. Это позволяет использовать известную барическую зависимость k (см. ¹⁰⁶) для расчета объемного эффекта активации ($\Delta V_0^\ddagger$), соответствующего атмосферному давлению,

$$\lg \frac{k_P}{k_0} = -\frac{\Delta V_0^\ddagger \Phi}{T},$$

где Φ — функция давления. С помощью этого соотношения и приведенных в табл. 7 значений k найдено: $\Delta V_0^\# = -12.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное значение $\Delta V_0^\#$ сущест-

венно отличается от установленного для аналогичного поликонденсационного процесса:⁶⁷ $\Delta V_0^\ddagger = -27.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (взаимодействие в системе эпоксид–амин с образованием сетчатого полимера). Следовательно, влияние давления на взаимодействие в системе эпоксид–фенол заметно слабее, чем в системе эпоксид–амин, что может быть связано как с различиями в переходных состояниях, так и с сольватацией переходного состояния в системе эпоксид–фенол олигомерными молекулами, которые могут играть роль «растворителя» (объемный эффект активации вязкого течения такого растворителя положителен¹⁰⁶).

С использованием подхода, основанного на каскадной теории процессов разветвления,¹⁰⁷ оценена¹⁰⁰ селективность изучаемого процесса, которую рассчитывали как отношение констант скорости побочной и основной реакций. Установлено, что синтез эпоксидных смол в условиях всестороннего сжатия существенно улучшает селективность.

IV. Твердофазная экструзия полимеров и полимерных композитов

1. Кристаллизующиеся полимеры

Одними из первых твердофазную экструзию изучали авторы работ^{108, 109}. В данных исследованиях осуществляли экструзию ПЭ через капиллярный вискозиметр при температурах, близких к температуре плавления. Полученное таким образом прозрачное ультраориентированное волокно характеризовалось высокими значениями модуля упругости. В более поздней работе¹¹⁰ для получения непрерывной ориентированной нити с помощью капиллярного реометра проводили кристаллизацию ПЭ под давлением, после чего при $T < T_{пл}$ его экструзию. В результате появлялось жесткое, упрочненное волокно.

Структура полиэтиленовых волокон, полученных при твердофазной экструзии, является микрофибриллярной и в основном сходна со структурой, формируемой при обычной вытяжке. Основной пучок микрофибрилл (фибрилла) имеет лентообразную форму. Микрофибриллы с боков связаны проходными цепями, что подтверждается рентгеновскими исследованиями.¹¹¹ Аморфная часть экструдированных образцов тоже ориентирована, хотя и в меньшей степени, чем кристаллическая. Максимальная ориентация аморфной фазы достигается при температурах выдавливания, близких к температуре α -релаксации.¹¹²

Свойства экструдированных волокон зависят как от условий экструзии (температуры экструзии; степени вытяжки $\lambda = d_3^2/d_\phi^2$, где d_3 , d_ϕ — соответственно диаметры заготовки и калибрующего отверстия фильеры; геометрии деформирующего инструмента), так и от исходной морфологии полимера. Для ПЭВП было показано, что существует некоторое оптимальное соотношение между КВЦ и КСЦ в исходном материале, позволяющее получать наилучший комплекс механических свойств. В то же время максимальные значения модуля упругости при растяжении достигаются при экструдировании вблизи температур α -процесса.²⁵ Повышению модуля упругости соответствует и увеличение внешнего давления.¹¹³ Прочность при растяжении определяется главным образом величиной λ .²⁵

Методика твердофазной экструзии, применяемая для получения ультраориентированных волокон, может быть использована и для получения пленок, которые также характеризуются высокими механическими свойствами.¹¹⁴ Для одноосной вытяжки пленок в последние годы часто используется процесс твердофазной соэкструзии.^{115–117} Оболочкой, в которую помещается пленка, обычно служит ПЭВП. Выбор последнего обусловлен прежде всего его хорошей деформируемостью.

В работах^{118, 119} исследованы особенности твердофазной экструзии блочных образцов изотактического полипропилена. Авторами предложена схема динамики процесса, включающая нестационарную и стационарную экструзию. Описание процесса включает зависимости, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. В рамках выбранного подхода,¹¹⁸ учитывающего наличие ярко выраженного ориентационного упрочнения полимеров, становится понятным образование спиральных дефектов при экструзии с большими степенями вытяжки λ :¹²⁰ при таких λ предел текучести (σ_T) становится близок к пределу прочности при разрыве (σ_R) и всякая локальная неоднородность течения приводит к разрушению экструдата.

Новая волна публикаций по данному вопросу появилась в связи с разработкой метода гидростатической экструзии. При использовании жидкости для передачи высокого давления создаются наиболее благоприятные условия для твердофазного формования и можно получать прутковые и трубчатые изделия различного профиля с хорошими качествами поверхности и эксплуатационными свойствами.¹²¹

Подавляющее большинство работ по гидроэкструзии выполнено на ПЭ (см., например,^{120, 122–132}). Отмечается весьма существенная роль технологических параметров процесса, в частности, температуры экструзии, скорости деформирования, значения угла формирующей фильеры (α). Установлено,^{126, 128} что наиболее благоприятный режим деформирования — режим ползучести, когда скорость выхода экструдата составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Температурный интервал экструзии может быть достаточно широким, но не слишком близким к температуре плавления, когда возможно налипание материала на деформирующий инструмент из-за его локального плавления. Вместе с тем для каждого значения степени вытяжки λ существует оптимальная температура экструзии, позволяющая достигать наибольшего эффекта (улучшения механических свойств) от ориентации.

Данные об оптимальной величине α противоречивы.^{123, 128, 133} Однако по крайней мере ясно, что она находится в интервале $20^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$. При малых углах конусности матрицы неравномерность распределения деформаций по сечению экструдата мала, но из-за увеличения площади контакта возрастает трение заготовки о фильеру, приводящее к повышению давления экструзии. При больших углах повышается неравномерность распределения деформации, что способствует увеличению давления выдавливания и неблагоприятно сказывается на распределении свойств по сечению экструдата.

Зависимость плотности экструдатов ПЭ с ростом λ проходит через минимум,^{124, 126} модуль упругости, прочность и твердость увеличиваются, а пластичность уменьшается.^{25, 31, 124, 128} Следует отметить, что прирост модуля упругости при растяжении, вызванный гидроэкструзией с большими степенями вытяжки, может превышать два порядка величины, напряжение — один порядок величины.¹²⁸ Способность к упрочнению в значительной мере определяется молекулярной массой: у высокомолекулярного ПЭ степень прироста модуля упругости меньше, чем у низкомолекулярного при одинаковых технологических параметрах процесса гидроэкструзии.^{31, 124, 128} У экструдатов наряду с изменением механических свойств отмечается улучшение диэлектрических показателей. Так, в работе¹²⁸ отмечено, что экструдированный ПЭВП характеризуется большей стойкостью к образованию каналов неполного электрического пробоя по сравнению с исходным материалом. Этот показатель растет при увеличении степени вытяжки.

Изучение структуры и свойств ПЭ позволило предложить следующий механизм структурных превращений в процессе гидроэкструзии.^{120, 127} При малых λ материал имеет типичную фибриллярную структуру со слегка перекошенными кристаллитами, внутри- и межфибриллярными аморфными

прослойками. С ростом λ кристаллиты утончаются в поперечном направлении, сдвигаются друг относительно друга в направлении оси экструзии, доля межфибриллярных аморфных прослоек уменьшается, они частично втягиваются внутрь фибрилл. При дальнейшем увеличении λ межфибриллярные прослойки исчезают, возникает структура из слоев, перпендикулярных оси экструзии. В аморфных участках появляются плотные межфибриллярные тяжи типа КВЦ. Увеличение модуля упругости при малых и средних степенях вытяжки обусловлено ростом степени ориентации рассмотренных структурных элементов и степени кристалличности, а при больших λ — равномерным распределением механической нагрузки на все фибриллы и возрастающей ролью увеличивающегося числа межкристаллитных тяжей. В целом предложенный механизм совпадает с обсуждавшимся в работе³¹.

Достаточно много исследований выполнено по гидроэкструзии ПП. Для этого материала установлены закономерности,^{134, 135} в основном сходные с характерными для ПЭ. В отличие от ПЭ предельные степени вытяжек для ПП существенно ниже ($\lambda < 6$). Отмечается также присущая ПП высокая степень фильерного разбухания (упругого восстановления), достигающая при малых значениях λ более 30%.¹³⁴

В меньшей степени изучены особенности процесса гидроэкструзии и свойства экструдатов других представителей класса аморфно-кристаллических полимеров. В работах^{136, 137} приведены результаты исследований, выполненных на ПТФЭ. Для фторопластов изменение прочностных и упругих свойств в зависимости от условий вытяжки подчиняется тем же закономерностям, что и для полиолефинов, однако предельная степень деформации при гидроэкструзии не превышает 4. Упругие и прочностные показатели при растяжении в направлении оси экструзии повышаются в 1.2–3.5 раза. Разрушающее напряжение и жесткость при растяжении в поперечном направлении также возрастают по сравнению с недеформированным материалом. У экструдатов фторполимеров практически отсутствует хладотекучесть.

В работе¹³⁸ проведены исследования плотности, механических свойств при растяжении, линейного коэффициента температурного расширения вдоль оси экструзии в зависимости от степени вытяжки для гидроэкструдированного поли-ε-капроамида. Получено распределение по сечению плотности осевой и сдвиговой деформаций, выполнен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных по давлению выдавливания и распределению деформаций в экструдатах.

Важной эксплуатационной характеристикой ориентированных полимеров является величина термической усадки, или степени восстановления первоначальных размеров (эффект памяти формы). Для ПЭВП она не превышает 10% и уменьшается с ростом λ .¹²⁸ В случае полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) степень восстановления намного выше: при малых λ она может составлять > 50%.¹²⁰ Исследованию особенностей процесса термоусадки ориентированных образцов кристаллизующихся полимеров посвящено значительное число работ, однако практически все они выполнены на пленках или волокнах. Детально усадочные характеристики и механизм усадки блочных образцов рассмотрены в работе¹³⁹ на примере ПЭНП, деформированного гидроэкструзией.

Установлено, что термоусадка экструдатов ПЭНП является относительно быстрым процессом, при котором степень усадки (ψ) увеличивается с ростом температуры отжига и уменьшением температуры экструзии. Сравнение максимальных значений ψ ориентированных пленок ПЭ и образцов, полученных методом гидроэкструзии, показало, что последние обладают большей формоустойчивостью.^{140–143} Изменения максимальных значений усадочных напряжений ($\sigma_{м.у}$) и линейных размеров ПЭНП в зависимости от λ и температуры экструзии подобны (рис. 11).

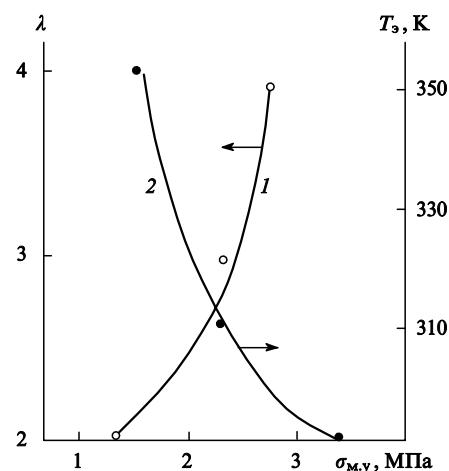


Рис. 11. Соотношения между степенью вытяжки λ , температурой экструзии $T_э$ и величиной максимальных усадочных напряжений $\sigma_{м.у}$ для ПЭНП.

1 — $\sigma_{м.у}(\lambda)$, $T_э = 313$ К; 2 — $\sigma_{м.у}(T_э)$, $\lambda = 4$.

Напряжения усадки полностью исчезают при температурах, соответствующих завершению процесса плавления кристаллитов в ориентированном ПЭНП.

При ориентации ПЭНП в экструдатах возникают слоевые структуры, представляющие собой кристаллические ламели, расположенные перпендикулярно направлению вытяжки. В результате ориентации появляются также напряженные проходные цепи или кластеры. Нагрев ориентированных образцов вызывает сокращение вытянутых макромолекул или их частей: под действием энтропийных факторов происходит преобразование кристаллического каркаса, в результате чего становится возможным сокращение молекул.^{140, 142, 144} Чем выше температура, тем легче происходит проскальзывание отдельных участков макромолекул в аморфно-кристаллическом полимере. Поэтому с ростом температуры экструзии количество напряженных проходных цепей снижается, что приводит к уменьшению напряжения и степени усадки. Уменьшение обусловлено прежде всего исчезновением напряженных проходных цепей в дефектных кристаллитах, для разрушения которых требуется низкая энергия активации. В то же время смещение максимума температурной зависимости напряжения усадки в сторону больших температур, происходящее при повышении температуры экструзии,¹³⁹ вызывается появлением слоев, состоящих из кристаллитов с увеличенными поперечными размерами, разрушение которых требует большей энергии активации.

Еще одним фактором, определяющим структурную перестройку при нагревании экструдированного ПЭНП, является увеличение толщины ламелей в процессе отжига. При этом происходит «втягивание» отдельных сегментов в тело ламели, вызывающее разориентацию кристаллических блоков и появление внутренних напряжений.^{145, 146}

Все рассмотренные выше результаты по твердофазной экструзии кристаллизующихся полимеров получены при вытяжке низкопористых монолитных заготовок. При использовании высокопористых полимерных заготовок в экструдатах может быть сформирована своеобразная анизотропная структура, позволяющая реализовать состояние с отрицательным коэффициентом Пуассона (μ).^{147–149} Микроструктура таких материалов состоит из гранул, соединенных фибриллами. Указанные материалы интересны по ряду причин: во-первых, эффект отрицательного μ может быть непосредственно использован в зажимах и уплотнениях; во-вторых, наличие такого эффекта благоприятно сказывается на других механических свойствах, например модуле сдвига,

сопротивлении вдавливанию и т.д.^{150, 151} И, наконец, сложные микроструктуры, ответственные за формирование отрицательного μ , могут индуцировать и другие необычные явления, связанные с внутренними вращательными степенями свободы.^{152, 153}

Твердофазной экструзии может подвергаться не только монолитная, но и порошковая заготовка. Из порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) авторы работ^{154, 155} прессованием при повышенных температурах ($T < T_{пл}$) изготавливали штрипсы, которые затем помещали в заготовки из ПЭВП. Далее осуществляли процесс созэкструзии. Таким образом, для СВМПЭ реализовалось высокомолекулярное, высокопрочное состояние. Например, достигнутые в исследовании¹⁵⁵ значения модуля упругости при растяжении составляли ~ 60 ГПа. Еще большая жесткость получалась при дальнейшей вытяжке экструдатов одноосным растяжением. По данным статьи¹⁵⁶ величина модуля упругости таких пленок превышала 100 ГПа. Автором сообщения¹⁵⁷ методом твердофазной созэкструзии из порошкообразного ПТФЭ получены ленты с модулем упругости и пределом прочности при растяжении, равными соответственно $3.2 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^3$ МПа. Этим же способом в работе¹⁵⁸ получены ориентированные пленки из порошка полиакрилонитрила, обладающие высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Трудоемкость процесса монолитизации полимерной заготовки, подвергаемой экструзионной вытяжке, в ряде случаев может сделать твердофазную экструзию экономически неоправданной. Речь идет, в частности, о полимерах с высокой вязкостью расплава или наполненных композициях, для которых традиционные высокопроизводительные методы переработки (монолитизации заготовки) непригодны. Предложенный в работах^{159, 160} способ осуществления твердофазной экструзии позволяет решить эту проблему.

Таблица 8. Свойства образцов полимеров, полученных методом плунжерной экструзии порошковой заготовки.

Полимер	λ	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
Марки ПКИТ	1.0	2.0	80	—
	1.7	2.4	75	—
	2.3	2.5	70	—
	2.8	2.6	73	—
СВМПЭ	1.0	0.6	28 ^a	9.7 ^a
	3.0	0.7	32	11.7
	4.0	0.8	30	11.0
	5.0	1.1	30	10.0
	6.0	1.2	34	10.6
СВМПЭ – каолин	1.1	0.7	31 ^a	10.0 ^a
	2.0	0.6	28	11.8
	3.0	0.7	31	10.0
	4.0	0.8	41	10.3
	5.0	0.9	40	9.2
	6.0	1.3	43	7.1
	7.0	1.5	47	7.0
СВМПЭ – Al	1.0	0.7	26 ^a	8.1 ^a
	3.0	0.8	37	7.4
	5.0	1.2	41	5.3
	6.0	1.1	40	5.4
	7.0	1.1	38	4.8
СВМПЭ – Al(OH) ₃	9.0	0.9	34	6.1
	1.0	0.7	14 ^a	4.5 ^a
	3.0	0.8	19	3.0
	4.0	0.9	22	3.5
	5.0	0.8	17	3.0
	6.0	0.8	16	2.5
	7.0	0.4	13	4.9

^a Вместо σ_p , ε_p приведены значения σ_t и ε_t соответственно.

Способ включает следующие операции: компактирование порошковой заготовки при комнатной температуре, свободный нагрев заготовки, экструзию с использованием обогреваемых контейнера высокого давления и фильеры. Процесс достаточно производительный, так как ему можно придать квазинепрерывный характер, когда каждая последующая заготовка выталкивает пресс-остаток предыдущей.

Эмпирически установлено, что оптимальный температурный интервал экструзии для таких материалов, как СВМПЭ, составляет $(0.94 - 0.96)T_{пл}$,¹⁶¹ для полиэфиркетона на основе изофталевой и терефталевой кислот марки ПКИТ — $(0.95 - 0.98)T_{пл}$. При меньших температурах экструдаты получаются немонолитными, при больших — происходит налипание полимера на деформирующий инструмент, вызывающее повышение давления выдавливания и формирование неровной поверхности у получаемых изделий (СВМПЭ) или растрескивание экструдатов (ПКИТ).

С ростом степени вытяжки происходит увеличение модуля упругости рассматриваемых полимеров, причем для гибкоцепного полимера (СВМПЭ) прирост модуля упругости больше, чем для полужесткоцепного (ПКИТ) (табл. 8). Изменения σ_p , вызываемые экструзией, в обоих случаях невелики. Одновременно при повышении степени вытяжки происходит снижение пластичности. Результаты механических испытаний экструдатов СВМПЭ соответствуют известным закономерностям, установленным для гибкоцепных кристаллизующихся полимеров,^{126, 128} а именно рост модуля упругости опережает увеличение прочностных показателей, связанное с ориентационной вытяжкой. Условия процесса плунжерной экструзии порошковой полимерной заготовки принципиально отличаются от условий традиционных вариантов твердофазной вытяжки, поэтому рассмотрим более детально динамику формирования ориентированной структуры в экструдатах СВМПЭ.

На рис. 12 представлены зависимости степени кристалличности образцов СВМПЭ от степени вытяжки, полученные по рентгеновским данным (K_p) и из измерений плотности (K_n).¹⁶² Видно, что абсолютные значения рентгеновской

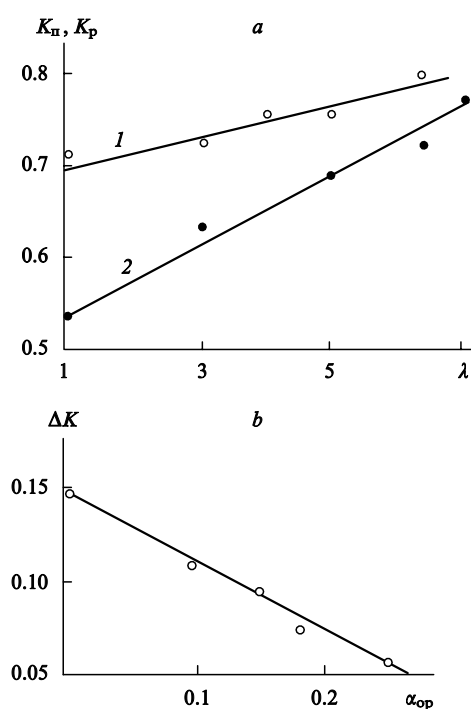


Рис. 12. Зависимости степени кристалличности K_n (1) и K_p (2) от степени вытяжки λ (a) для СВМПЭ и ΔK от прироста кристаллической фазы α_{op} (b).

степени кристалличности меньше, чем найденные из измерений ρ . Наблюдаемое различие в величинах K_p и K_n согласуется с имеющимися в литературе данными^{163, 164} и может иметь два объяснения. По мнению авторов статьи¹⁶³, рентгеноструктурный анализ дает так называемую «геометрическую» степень кристалличности, поскольку макромолекулы, расположенные параллельно друг другу, но не обладающие трехмерной упорядоченностью, воспринимаются этим методом как неупорядоченные области. В то же время при dilatометрических измерениях они будут давать вклад в кристаллическую фазу. Манделькерн¹⁶⁴ высказал другую точку зрения, в соответствии с которой обсуждаемое различие вызвано присутствием межфазных областей, обладающих частичным порядком. В этих областях происходит плавный переход от дальнего порядка (кристаллическая фаза) к беспорядку (аморфные прослойки). Таким образом, величина $\Delta K = K_n - K_p$ определяет долю либо ориентированных макромолекул в некристаллических областях, либо межфазных областей.

Увеличение λ приводит к повышению степени кристалличности СВМПЭ (см. рис. 12), т.е. имеет место кристаллизация, обусловленная ориентацией. Прирост кристаллической фазы ($\alpha_{ор}$) можно выразить разностью значений степени кристалличности (ΔK), соответствующих произвольной λ и $\lambda = 1$. Величина K_p дает истинную характеристику орторомбической кристаллической фазы без учета частичной упорядоченности в некристаллических областях и в силу этого обстоятельства является точной, поэтому она используется для определения $\alpha_{ор}$. Параметр ΔK можно трактовать как уменьшение доли ориентированных макромолекул в некристаллических областях¹⁶³ или объема межфазных областей.¹⁶⁴ Сравнение данных, представленных на рис. 12, свидетельствует в пользу второй версии, так как, во-первых, маловероятно снижение доли натяннутых проходных цепей с ростом λ ; во-вторых, значения ΔK недеформированных образцов СВМПЭ близки к установленным ранее Манделькерном.¹⁶⁴

Зависимости $E(\lambda)$ для СВМПЭ¹⁵⁶ и ПЭВП,¹²⁴ полученные при испытаниях на сжатие, изгиб и растяжение сходны (рис. 13). Не останавливаясь на обсуждении различий в абсолютных значениях E , отметим, что с увеличением λ наблюдается более интенсивный, чем линейный, рост E . Существуют две предельные модели, описывающие распределение напряжений в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах.³¹ В первой предполагается однородное распределение напряжений в кристаллическом блоке, когда проходные цепи достаточно равномерно распределены по образованным в процессе вытяжки микрофибриллам. Во второй постулируется полная независимость проходных цепей и кристаллических блоков, причем внутренние части кристаллов чередуются с аморфными слоями, не содержащими проходных цепей. Зависимости $K(\lambda)$ такого типа, как представленные на рис. 12, *a*, соответствуют первой модели.³¹ В этом случае объемная доля (β), занятая проходными цепями, рассчитывается по упрощенной формуле Такаянаги³¹

$$\beta = \frac{E}{E_{ак}(1 - K_p)},$$

где $E_{ак}$ — аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты.

На рис. 13, *b* представлена зависимость β от доли закристаллизовавшихся межфазных областей $\Delta\alpha$. В качестве E взяты значения модуля упругости, рассчитанные по результатам испытаний на сжатие. Между величинами β и $\Delta\alpha$ наблюдается линейная зависимость, проходящая через начало координат. Это означает, что межфазные области принимают активное участие в формировании системы проходных цепей в экструдированном СВМПЭ. Зависимость $\beta(\Delta\alpha)$ показывает, ~45% макромолекул в межфазных облас-

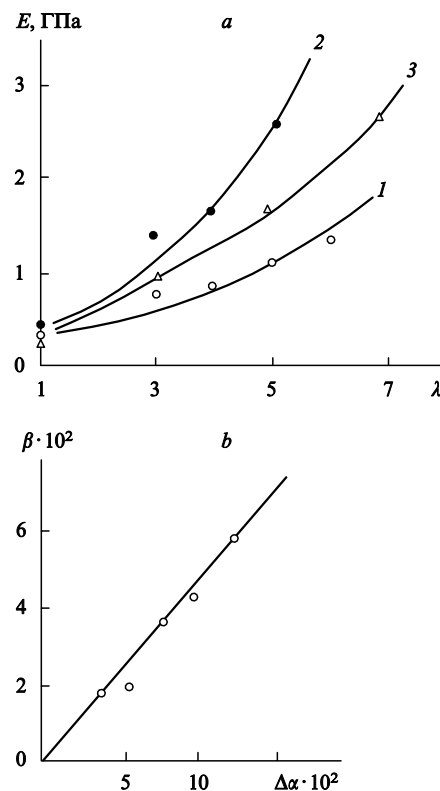


Рис. 13. Зависимости модуля упругости E от степени вытяжки λ для СВМПЭ и ПЭВП (*a*) и $\beta(\Delta\alpha)$ для СВМПЭ (*b*).

1 — СВМПЭ, сжатие; 2 — СВМПЭ, изгиб; 3 — ПЭВП, растяжение.

тях становятся проходными цепями. Полученный результат достаточно хорошо согласуется с теоретическими¹⁶⁵ и экспериментальными¹⁶⁶ оценками.

Для экструдированного СВМПЭ (с учетом рассмотренных выше результатов) можно выделить две компоненты кристаллической фазы: исходную кристаллическую фазу, преобразованную деформированием, и фазу, возникшую в результате ориентационной кристаллизации. Последняя состоит из закристаллизованных аморфных участков и закристаллизованных межфазных областей. Анализ данных по термоусадке экструдатов СВМПЭ показал,¹⁶⁷ что ψ увеличивается с ростом $\alpha_{ор}$ и $\Delta\alpha$, причем абсолютные значения ψ и соответствующие им $\alpha_{ор}$ и $\Delta\alpha$ близки. Указанные обстоятельства позволили предположить последовательность плавления компонентов кристаллической фазы. Вначале происходит плавление наименее совершенных кристаллических образований, полученных ориентационной кристаллизацией межфазных областей. Относительно высокая степень их несовершенства объясняется наличием в межфазных областях большого числа нерегулярностей цепей, отторгаемых из кристаллитов. Далее плавятся закристаллизованные в процессе ориентации аморфные области, где нерегулярностей заметно меньше. И, наконец, при более высоких температурах происходит плавление исходной кристаллической фазы. Таким образом, эволюция разных структурных компонент СВМПЭ при экструзии порошковой заготовки хорошо описывается в рамках модели трехкомпонентной структуры аморфно-кристаллического полимера. Более детально (с привлечением фрактального анализа и кластерной модели структуры аморфных полимеров) механизм этого процесса рассмотрен в работе¹⁶⁸.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные на экструдатах ПКИТ, показали, что степень кристалличности всех изученных образцов составляет ~40% и мало меняется с увеличением λ от 1 до 3. Образцы характеризуются основ-

ными рефлексами, которым соответствуют межплоскостные расстояния в 5.71, 3.87, 3.19 и 4.79 Å. Такое состояние ПКИТ характерно для неустойчивой кристаллической модификации,¹⁶⁹ т.е. условия переработки недостаточны для перехода в устойчивую кристаллическую форму, имеющую четыре основных рефлекса с межплоскостными расстояниями 4.79, 3.91, 3.86 и 3.08 Å. Как показали эксперименты, такая равновесная форма образуется в случае прессования при 623 К. Возможно, сохранение неустойчивости кристаллической модификации при экструзии в области температур 533–593 К является одной из причин незначительного изменения деформационно-прочностных характеристик ПКИТ.

Авторами работ^{157, 170} изучены процессы твердофазной экструзии порошковой заготовки высокомолекулярного ПТФЭ. Экструзию осуществляли в интервале температур 373–613 К до достижения максимальных значений λ . Установлено, что при температуре ниже 373 К или выше 613 К (что больше температуры плавления, равной 607 К) рассматриваемый процесс реализовать не удастся. В интервале 373 К < T_3 < 553 К наибольшее значение λ составляет 10 и слабо зависит от T_3 . При дальнейшем повышении температуры предельное значение λ быстро увеличивается и для $T_3 = 603–613$ К составляет 60. Структура и свойства ПТФЭ определяются величинами λ и T_3 . В частности, размеры кристаллитов в направлении как параллельном, так и перпендикулярном оси экструзии, растут с повышением λ . Для высокоориентированного ПТФЭ характерно наличие микрофибрилл, имеющих поперечный размер (~ 45 нм), значительно превышающий обычно наблюдаемый для ориентированных полимеров (6–20 нм). Максимальное значение модуля упругости при изгибе, соответствующее оптимальным условиям вытяжки ($T_3 = 613$ К, $\lambda = 40$), достигает 20 ГПа.

Метод твердофазной экструзии порошковой заготовки оказался достаточно эффективным и в случае термопластичных полиимидов.¹⁷¹ Перевод полимеров в состояние расплава вызывает сшивку макромолекул, что затрудняет их дальнейшую переработку. Если же экструзию осуществлять ниже $T_{пл}$, используя заготовки из предварительно таблетированных порошков, то при $563 \text{ К} \leq T_3 \leq 593 \text{ К}$ можно получить качественные изделия с высокой степенью кристалличности.

2. Стеклообразные полимеры

Работ, посвященных изучению свойств гибкоцепных аморфных полимеров, экструдированных в твердом состоянии, немного. Для этого класса полимерных материалов, так же как для аморфно-кристаллических полимеров, наблюдается увеличение E и σ_p с ростом λ , хотя и не такое значительное. Отличительной чертой гибкоцепных аморфных полимеров является то, что в результате экструзии у них заметно повышаются пластические характеристики. Например, при испытаниях на растяжение полиметилметакрилата относительная деформация до разрушения (ϵ_p) увеличивалась от нескольких процентов у контрольных образцов до десятков процентов у экструдатов.¹⁷² Для ударопрочного полистирола отмечалось повышение в несколько раз ударной вязкости.¹⁷³ Резкое увеличение пластичности у этих полимеров связывается с ориентацией молекулярных цепей вдоль оси экструзии и обрывом боковых цепей.^{172–174}

Механические свойства полимеров, экструдированных в твердом состоянии, и низкомолекулярных веществ, например металлов, различаются. Зависимости деформационно-прочностных характеристик ориентированных полимеров от λ в значительной мере определяются схемой напряженного состояния, выбранной в испытаниях. Если при растяжении полимеров многими авторами отмечается рост упругих и прочностных показателей с увеличением степени ориентации образцов, то при сжатии часто наблюдается обратный эффект

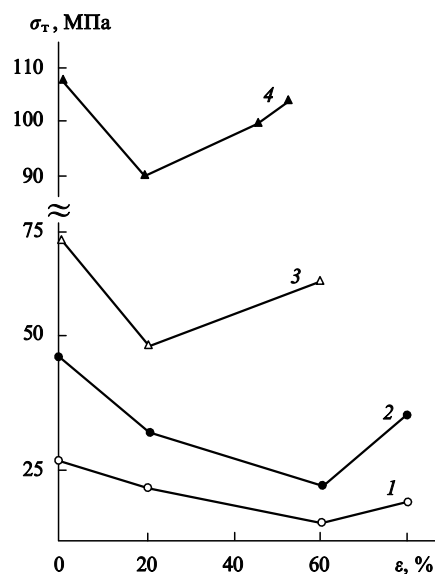


Рис. 14. Зависимости предела текучести σ_t при сжатии от степени деформации (ϵ) для полиэтилена (1), полипропилена (2), поливинилхлорида (3), полиметилметакрилата (4).

или имеют место экстремальные зависимости с минимумом. Причем это относится как к кристаллизующимся, так и к гибкоцепным аморфным полимерам (рис. 14).¹⁷⁵

Особенности твердофазной экструзии жесткоцепных аморфных полимеров практически не исследованы. В связи с этим определенный интерес представляют данные работы¹⁷⁶, в которой изучено влияние деформации гидроэкструзией на структуру и свойства таких материалов на примере поликетонов ПАЭКН (продукт поликонденсации 4,4'-дифторбензофенона и бисфенола А) и ПАЭКФ (продукт поликонденсации 4,4'-дифторбензофенона и фенолфталеина, кардовый). В табл. 9 приведены параметры процесса гидроэкструзии: λ , T_3 , давление выдавливания P и свойства экструдатов поликетонов при испытаниях на сжатие и микротвердость. Видно, что давление уменьшается с ростом температуры экструзии и увеличивается с повышением степени вытяжки. В случае экструзии при комнатной температуре уже при $\lambda > 3$ давление выдавливания достигает таких больших значений, что экструдаты «выстреливаются» и разрушаются.

Таблица 9. Влияние гидроэкструзии на свойства поликетонов.

λ	T_3 , К	P , МПа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	σ_p , МПа	H_μ , МПа
Полимер — поликетон ПАЭКН					
1.0	—	—	2.0	80	180
2.2	293	800	2.5	70	170
2.4	293	900	3.0	70	165
2.8	293	1100	3.2	70	162
4.2	293	2000	—	—	—
2.5	488	30	3.6	120	237
Полимер — поликетон ПАЭКФ					
1.0	—	—	0.7	56	143
1.8	443	3	0.9	63	135
2.6	443	25	1.1	58	126
1.8	453	1	0.7	55	130
2.6	453	3	0.8	48	122
4.0	453	15	1.0	59	127
6.0	453	27	1.3	64	133
1.8	463	1	0.7	40	135
2.6	463	3	0.7	38	132
6.0	463	17	0.8	50	136

Гидроэкструзия улучшает упругие характеристики поликетонов. Например, для ПАЭКН модуль упругости повышается с увеличением λ и снижается с ростом T_3 . В случае ПАЭКН наиболее высокое значение E наблюдается при $T_3 = 488$ К. Зависимости характеристик σ_p и H_μ от условий ориентационной вытяжки более сложные. У ПАЭКН, деформированного при комнатной температуре, эти характеристики ниже, чем у литого полимера ($\lambda = 1$). В то же время экструзия данного материала при повышенной температуре существенно улучшает указанные свойства. Для ПАЭКФ значения σ_p и H_μ вначале снижаются, а затем возрастают при увеличении λ , однако максимальные значения этих параметров у деформированного поликетона меньше (H_μ) или того же порядка (σ_p), что у исходного материала. Результаты измерения плотности ПАЭКФ свидетельствуют об уплотнении полимера при деформировании. Это обстоятельство связано прежде всего с уменьшением объема пор, которые по данным оптической микроскопии в большом количестве присутствуют в литом ПАЭКФ.

Картина рассеяния рентгеновских лучей образцами исходного ПАЭКН представляет собой аморфное гало. Отжиг образцов в течение 2 ч при 488 или 523 К с последующим медленным охлаждением не приводит к ее изменению. Гидроэкструзия при комнатной температуре также не меняет дифракционную картину. При $T_3 = 488$ К наблюдается разделение центра аморфного гало на два широких рефлекса малой интенсивности, что указывает на начало кристаллизации полимера. Литые образцы ПАЭКФ являются аморфными. Анализ рентгенографических данных показал, что гидроэкструзия не приводит к каким-либо заметным изменениям в структуре образцов.

Сравнение результатов механических испытаний и рентгенографических исследований позволяет понять особенности изменения деформационно-прочностных свойств исследуемых ароматических поликетонов. Незначительное повышение E , немонотонное изменение H_μ , наблюдаемые при увеличении λ (см. табл. 9) образцов, подвергнутых гидроэкструзии,¹⁷⁵ вызываются (как и у гибкоцепных аморфных полимеров) эффектом ориентации полимерных цепей, а значения этих величин определяются степенью ориентации и строением полимера. Чем выше температура вытяжки, тем меньше степень ориентации при прочих условиях. Этим обусловлена пологая форма зависимостей $E(\lambda)$, $H_\mu(\lambda)$ с ростом T_3 , наблюдаемая для ПАЭКФ.

Прочность полимера в значительной мере определяется наличием в нем различного рода дефектов. Присутствие большого количества микропор в литых образцах ПАЭКФ и их «залечивание» (устранение микродефектов) при гидроэкструзии, вероятно, объясняют характер зависимости $\sigma_p(T_3)$. Эффективность «залечивания» увеличивается с ростом давления,⁵⁴ поэтому при уменьшении T_3 (которое сопровождается повышением давления) σ_p увеличивается (см. табл. 9). Зависимость $\sigma_p(\lambda)$ соответствует установленным в работе¹⁷⁵ закономерностям изменения прочностных свойств гибкоцепных аморфных полимеров.

Выше отмечалось, что создание ориентированного порядка в кристаллизующихся полимерах более существенно повышает их упругие и прочностные свойства по сравнению с аморфными полимерами. При экструзии с $\lambda = 2.5$ и $T_3 = 488$ К происходит превращение аморфной модификации ПАЭКН в частично кристаллическую. Это способствует улучшению механических характеристик данного материала.

С результатами механических испытаний и структурных исследований хорошо коррелируют релаксационные свойства. Гидроэкструзия увеличивает начальные и равновесные значения релаксирующего модуля (E_p) и напряжения (σ). Причем в случае ПАЭКН наибольшие значения E_p и σ соответствуют модификации с частично кристаллическим строением. С помощью представлений, развитых в

работе¹⁷⁷, удалось детально описать кинетику релаксационных процессов в экструдированных ароматических поликетонах. В частности, установлено, что в экструдатах скорость взаимодействия релаксаторов выше, чем в литых материалах. Это вполне закономерно, если под релаксаторами понимать различного рода микронеоднородности, которые переходят в нерелаксирующие структуры тем быстрее, чем выше уровень внутренних напряжений (последний, естественно, повышается при деформировании).

Большие разовые деформации без разрушения таких хрупких материалов, как сетчатые полимеры, удалось осуществить за счет эффекта пластификации при гидростатической экструзии, реализовав ориентированное состояние.^{68, 75, 178–180} В качестве объектов исследования в указанных работах выбраны ЭП — характерные представители класса сетчатых полимеров. Установлено, что твердофазная экструзия ЭП вызывает перестройку структуры на различных уровнях структурной организации, о чем свидетельствуют данные ЯМР и оптико-микроскопических исследований.⁶⁸ Рис. 15 иллюстрирует изменение молекулярной подвижности структурных фрагментов частосетчатого ЭП, характеризующейся временем T_2 ядерной магнитной поперечной релаксации для подвижной (T_{2b}) и более жесткой (T_{2c}) «кинетических фаз», а также изменение доли малоподвижных протонов (населенности p_c малоподвижной «кинетической фазы») в зависимости от степени деформации (ε) и температуры.

Различия кинетических свойств фрагментов топологической структуры вызываются различиями чисел степеней свободы.¹⁸¹ С этих позиций более подвижные протоны (характеризуются значениями T_{2b} и p_b) принадлежат межузловым цепям и дефектным фрагментам сетки — трехфункциональным узлам U_3 и ветвлениям цепей. Менее подвижные протоны (характеризуются T_{2c} и $p_c = 1 - p_b$) относятся к тетрафункциональным узлам U_4 . Характер иерархии этих фрагментов по мере убывания подвижности: межузловые цепи и ветвления — $U_3 - U_4$. При гидроэкструзии изменяется главным образом молекулярная подвижность более подвижных элементов структуры (см. рис. 15). При этом уменьше-

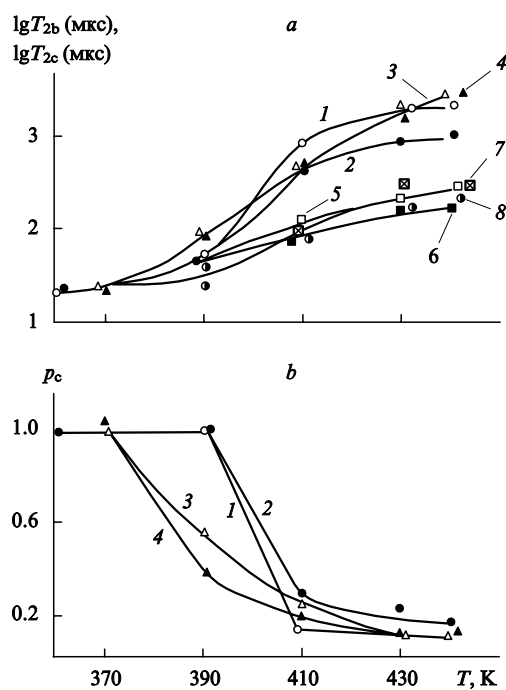


Рис. 15. Температурные зависимости времен ядерной магнитной релаксации (a) и населенности протонов (b) для ЭП-7. 1–4 — T_{2b} , 5–8 — T_{2c} ; ε , %: 1, 5 — исходный образец, 2, 6 — 15, 3, 7 — 30, 4, 8 — 40.

ние T_{2b} в случае $\varepsilon = 15\%$ по сравнению с контрольным образцом может быть следствием протекания ориентационных процессов. Часть более подвижных фрагментов переходит в менее подвижную «кинетическую фазу», что проявляется в увеличении ρ_c при $T > 410$ К по сравнению с ρ_c исходного материала.

При $\varepsilon \geq 30\%$ наблюдается рост T_{2b} и снижение ρ_c . Видимо, это связано с преобладанием процессов разупрочнения над ориентационными процессами. Однако существенное снижение температуры «ядерного» стеклования свидетельствует в пользу того, что процессы разупрочнения сопровождаются механодеструкцией сетки, в первую очередь узлов $У_3$ и $У_4$. С данными ЯМР хорошо согласуются результаты термомеханических исследований.¹⁷⁸

Микроструктура недеформированного частосетчатого ЭП состоит из глобулоподобных образований, построенных из более мелких элементов. Гидроэкструзия приводит к характерным изменениям в морфологии полимера. Уже при $\varepsilon = 15\%$ четкие границы, разделявшие глобулы в исходном материале, исчезают. Дальнейшее повышение ε способствует измельчению рельефа, наблюдаемого на протравленной поверхности образцов, изгибанию, сминанию и закручиванию структурных элементов, образованию структуры, напоминающей «вихревую».¹⁴

С увеличением ε модуль упругости частосетчатого ЭП-7 ($\nu = 9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при испытаниях на растяжение интенсивно увеличивается, при сжатии — уменьшается.¹⁷⁸ Причем для отдельных образцов, деформированных на 45%, значения E при растяжении превосходят таковые контрольных образцов более чем в 2 раза. Плотность изменяется немонотонно, достигая максимума при $\varepsilon \approx 25\%$. Зависимости прочностных показателей от ε , как и от ρ , носят экстремальный характер (рис. 16); σ_T и σ_p при растяжении изменяются симбатно. В случае испытаний на сжатие σ_T достигает минимальных, а σ_p — максимальных значений при $\varepsilon = 25\%$. При обоих видах испытаний с повышением ε до 25%, значение ε_p возрастает, затем уменьшается, H_μ с ростом ε для ЭП-7 монотонно уменьшается (рис. 17).

Немонотонное изменение зависимости $\rho(\varepsilon)$ при гидроэкструзии связано со следующими обстоятельствами. Деформация под высоким гидростатическим давлением способствует «залечиванию» микропор, образованных на стадии отверждения ЭП,^{25, 80} а происходящая при этом ориентация полимерных цепей в направлении действия силы приводит к большему упорядочению структуры по сравнению с исходной. Все это обуславливает увеличение ρ . Вместе с тем

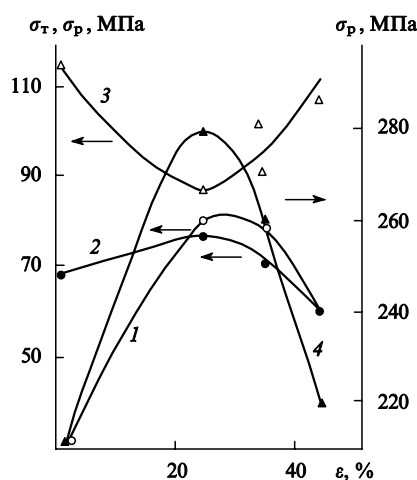


Рис. 16. Зависимости предела текучести σ_T (1, 3) и разрушающего напряжения σ_p (2, 4) от степени деформации ε для ЭП-7. 1, 2 — растяжение, 3, 4 — сжатие.

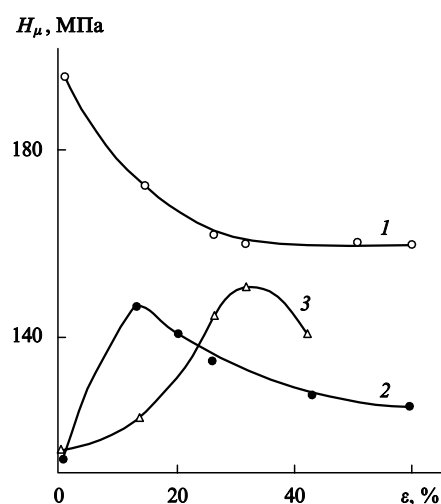


Рис. 17. Зависимости микротвердости H_μ от степени деформации ε для ЭП-7 (1) и ЭП-5 (2, 3). T_3 , К: 1, 2 — 293, 3 — 358.

по мере роста ε происходит разрыхление материала с образованием границ раздела и микропустот, разрушение внутри- и межмолекулярных связей,^{25, 182, 183} что в свою очередь ведет к появлению трещин и снижению ρ . Отмеченные изменения ρ , несомненно, отражаются на уровне механических свойств гидроэкструдированного полимера. Об этом свидетельствует одинаковый с ρ характер зависимостей σ_p и ε_p при обоих видах испытаний. Залечивание микропустот, предопределяющих в значительной мере прочность сплошной среды приводит к возрастанию σ_p и ε_p , а увеличение пористости при $\varepsilon > 25\%$ вызывает заметное снижение этих величин.

В то же время одним только изменением ρ нельзя объяснить данные механических испытаний. Как уже отмечалось, при гидроэкструзии в ЭП развиваются процессы ориентации цепей макромолекул и механодеструкции. Ориентация, вероятно, осуществляется путем разворота элементов сетки, приводящего к расположению отдельных участков цепей между сшивками параллельно направлению вытяжки. При небольших ε преобладают процессы ориентации. Они обуславливают появление в полимере внутренних микронапряжений, оказывающих влияние на характер последующей деформации образцов при испытаниях на растяжение и сжатие. В результате действия этих микронапряжений наблюдается эффект Баушингера:¹⁸⁴ предварительная пластическая деформация, вызванная растяжением, уменьшает сопротивление пластической деформации при сжатии. Процесс формирования при гидроэкструзии в первом приближении можно рассматривать как деформацию растяжением (особенно при малом угле конуса матрицы).³¹ Поэтому уменьшение σ_T , наблюдаемое при испытаниях на сжатие для образцов с $\varepsilon = 25\%$ по сравнению с исходными, может быть вызвано совпадением знаков микронапряжений в экструдате, обусловленных натяжением межузловых цепей, и приложенных напряжений. Следует отметить, что установленные изменения механических свойств деформированного частосетчатого полимера сходны с изменением деформационно-прочностных свойств ориентированных кристаллизующихся и аморфных полимеров,¹⁷⁵ что свидетельствует о сходстве их механизмов деформирования.

Исследование релаксационных свойств частосетчатого ЭП, выполненное на исходных образцах и экструдатах, показало, что при $\varepsilon = 35$ и 45% резко возрастает молекулярная подвижность, вызванная разрыхлением материала и частичной механодеструкцией сетки.¹⁷⁸ Релаксация напряжения в деформированном полимере протекает более интенсивно, чем в контрольном. С увеличением ε напряжение, необходи-

мое для поддержания заданной деформации, уменьшается, скорость релаксации возрастает, релаксация протекает до более низких значений напряжений. Аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью новых ядер релаксации¹⁷⁷ позволила установить, что процесс релаксации напряжения в экструдированном частосетчатом ЭП равномерно определяется как кинетикой взаимодействия релаксаторов (микронеоднородностей), так и кинетикой диффузии нерелаксаторов.¹⁷⁸ По сравнению с исходным материалом количество микронеоднородностей в экструдатах снижается.

В работе⁷¹ для уменьшения вероятности разрывов сетки выполнены эксперименты по гидроэкструзии недоотвержденной эпоксидной композиции ЭП-1. Доотверждение образцов проводили после гидроэкструзии. Установлено, что упругие и прочностные свойства слабо зависят от величины предварительной деформации образцов. Если процессы отверждения не доводить до конца, при $\varepsilon = 50\%$ удастся зафиксировать повышение E на порядок величины по сравнению с недеформированными образцами. Такое повышение вызвано ориентацией макроцепей ЭП вдоль оси деформации. Вероятно, при соответствующих условиях эксперимента, когда время, необходимое для доотверждения экструдатов, будет существенно меньше времени релаксации ориентированной структуры, для ЭП можно реализовать состояние с высоким уровнем упругих и прочностных характеристик.

Изучение поведения экструдированных ЭП, имеющих редкую сетку ($v = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), показало,¹⁷⁹ что характер зависимостей σ_T и ε_p от ε у них такой же, как и в случае частосетчатого ЭП. Различие состоит лишь в абсолютных значениях σ_T и ε_p и величинах ε , при которых наблюдается изменение хода зависимостей σ_T и ε_p : у редкосетчатого полимера (ЭП-5) рост σ_T и падение ε_p начинаются при больших ε . В то же время E , σ_p , ρ имеют качественно иной тип зависимости от ε . Они возрастают во всем исследованном интервале ε . Микроструктура исходных образцов ЭП-5 представляет собой глобулоподобные образования различных размеров. Деформирование гидроэкструзией гомогенизирует микроструктуру, делает ее более мелкодисперсной. В то же время вплоть до $\varepsilon = 45\%$ образования вихревой структуры не происходит.

Наблюдаемые различия изменений микроструктуры, ρ и механических свойств сравниваемых ЭП связаны с неодинаковой частотой сетки и подвижностью межузловых цепей. У более жесткого полимера (ЭП-7) процессы пластической деформации, сопровождающиеся разрушением сетки химических связей, начинаются раньше и проходят более интенсивно. В случае ЭП с редкой сеткой (ЭП-5) они практически не проявляются (для исследованного интервала ε) в поведении макроскопических характеристик, имеющих интегральный характер (ρ , E , σ_T , σ_p , ε_p). В то же время использование такого локального метода, как измерение микротвердости, позволило проследить за эволюцией процессов разрушения сетки уже при малых значениях ε .¹⁷⁹ Рис. 17 (кривая 2) иллюстрирует изменение H_μ при экструзии ЭП-5 в стеклообразном состоянии. Немонотонное изменение H_μ при увеличении ε свидетельствует о конкуренции процессов ориентационного упрочнения и разупрочнения, обусловленного разрыхлением сетки. В случае ЭП-7, у которого деструкционные явления развиваются раньше, такой максимум H_μ , вероятно, смещается в сторону $\varepsilon < 15\%$, поэтому на экспериментальной кривой наблюдается лишь его правая (ниспадающая) ветвь (кривая 1). Логично предположить, что при создании более благоприятных условий для ориентации межузловых фрагментов в ЭП рассматриваемый максимум должен наблюдаться при больших значениях ε . Зависимость $H_\mu(\varepsilon)$, приведенная на рис. 17 (кривая 3), подтверждает это предположение. Она получена для полимера ЭП-5, деформированного в высокоэластическом (неравновесном) состоянии с последующим «замораживанием» этого состояния. В условиях, когда подвижность межузловых цепей по сравнению с

подвижностью таких цепей в стеклообразных полимерах существенно возрастает, значения ε , при которых возможно разрушение сетки, увеличиваются, что отражается в смещении максимума зависимости $H_\mu(\varepsilon)$ в сторону больших ε .

Своеобразно поведение при гидроэкструзии полимеров типа ВПС с составляющими, значительно различающимися по жесткости. Результаты исследований^{179, 180}, выполненных на системе полиуретан–полиэфиракрилат (ПУ–ПЭА), позволяют считать, что ориентационному упрочнению подвергается в основном эластичная составляющая (ПУ). Эффект упрочнения достигается за счет того, что жесткая сетка (ПЭА) препятствует релаксации напряженных цепей ПУ, создавая стопоры в виде макромолекулярных зацеплений. При небольшой концентрации ПЭА деформационное упрочнение, обусловливаемое гидроэкструзией, незначительно, поскольку плотность таких зацеплений невелика и эластичная составляющая легко релаксирует. С увеличением концентрации ПЭА степень ориентационного упрочнения возрастает, но уже при содержании ПЭА 30% начинают проявляться процессы механодеструкции. Разрушению, вероятно, подвергаются как эластичные, так и жесткие цепи. Последнее следует из того факта, что при ПУ : ПЭА $\geq 50 : 50$ резко снижаются возможности деформирования ВПС.

В пользу предложенного объяснения свидетельствует следующее. При изменении отношения ПУ : ПЭА от 90 : 10 до 70 : 30 имеет место фазовое разделение системы.¹⁸⁵ Это позволяет отдельно рассматривать эволюцию жесткой и эластичной сеток при ориентационной вытяжке. Известно, что при твердофазной экструзии материалов, включающих пластичную и хрупкую (более прочную) составляющие с преобладанием первой, упрочнению подвергается менее прочная и более пластичная составляющая.¹⁸⁶ При этом с ростом ε может происходить разрушение хрупкой фазы. Для композиции ПУ–ПЭА роль таких фаз выполняют соответственно сетки ПУ и ПЭА.

В работах^{179, 180} на примере ЭП и системы ПУ–ПЭА изучены закономерности термической усадки сетчатых полимеров. Установлено, что восстановление исходных размеров у экструдатов ЭП при нагреве их в свободном состоянии начинается вблизи температуры стеклования ($T < T_g$) и заканчивается при $T \approx T_g$ с достижением 100%-ного эффекта. С ростом ε температура начала усадки уменьшается. Сетчатые полимеры, в отличие от линейных аморфных и кристаллизующихся полимеров имеют более узкий температурный интервал усадки и характеризуются способностью сохранять восстановленную форму при температурах, существенно превышающих T_g . Последнее, как известно, обусловлено наличием сетки химических узлов, препятствующей переходу в вязкотекучее состояние. Температура начала усадки коррелирует с T_g (рис. 18).

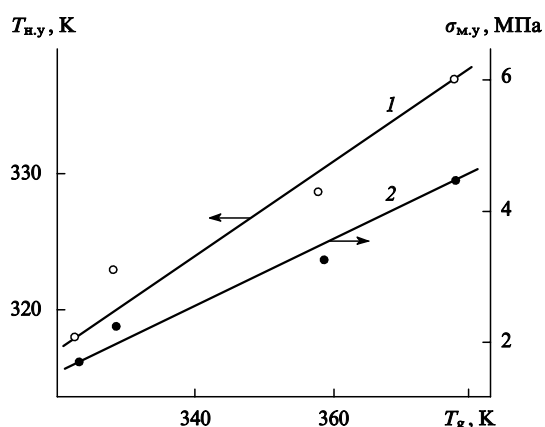


Рис. 18. Зависимости температуры начала усадки $T_{н.у.}$ (1) и максимальных усадочных напряжений $\sigma_{м.у.}$ (2) от температуры стеклования T_g для ЭП-1.

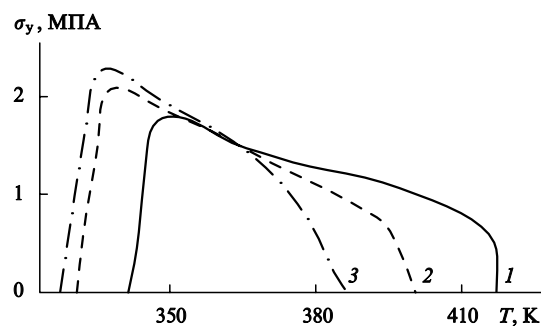


Рис. 19. Температурные зависимости напряжений усадки (σ_y) для ЭП-5.

ε , %: 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25.

При нагревании экструдатов с закрепленными концами вначале происходит рост напряжений усадки, затем спад, сопровождающийся разрушением образцов вблизи зажимов (рис. 19). Максимальные напряжения усадки увеличиваются с ростом ε и ν . Последний факт отражает зависимость $\sigma_{м.у}(T_g)$ (см. рис. 18), так как ν и T_g в рассмотренном случае изменяются симбатно.¹⁸⁰ Примечательно, что значения $\sigma_{м.у}$ приблизительно такие же, как у ориентированных блочных образцов аморфно-кристаллических полимеров.

Закономерности изменения размеров при нагреве ориентированных образцов системы ПУ–ПЭА в целом сходны с установленными для ЭП: температурный спектр усадки сравнительно узкий, восстановление исходных размеров достигает 100%, $T_{н.у}$ уменьшается с ростом ε . Температурный интервал, в котором происходит характерное экстремальное изменение зависимостей $\sigma_y(T)$ исследованных ВПС (рис. 20), указывает на доминирующую роль эластичной составляющей, а уменьшение полуширины максимума $\sigma_y(T)$ с ростом ε — на возрастающий при этом вклад деструкционных процессов (разрушение образцов при измерениях σ_y происходит раньше у материала с дефектной структурой). Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что с увеличением ε величина $\sigma_{м.у}$ изменяется немонотонно (зависимость имеет максимум). Такое изменение σ_y может быть обусловлено разрыхлением сетки и, как следствие, частичной релаксацией напряжений в экструдате. Изломы на правой ветви максимума $\sigma_y(T)$ системы ПУ–ПЭА, предшествующие разрушению образцов, могут быть связаны с вкладом жесткой составляющей.

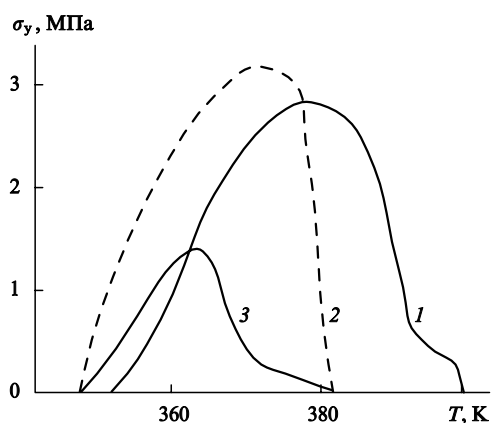


Рис. 20. Температурные зависимости усадочных напряжений для ВПС-системы ПУ–ПЭА с содержанием ПЭА 30 мас.%. $T_3 = 358$ К.

ε , %: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 40; $T_3 = 358$ К.

Таблица 10. Свойства образцов ДФ-10, полученных методом плунжерной экструзии порошковой заготовки.

λ	Сжатие					Изгиб		
	E , ГПа	σ_t , МПа	ε_t , %	σ_p , МПа	ε_p , МПа	E , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , МПа
1	1.5	82	6.0	81	37	1.1	108	13
3	1.4	95	6.0	130	44	1.3	109	12
4	1.5	91	6.0	120	40	1.4	118	12
5	1.5	91	6.5	140	40	1.3	115	12
6	1.5	103	8.0	175	58	1.2	115	12
7	1.6	107	8.0	180	50	1.4	129	18

«Движущие силы» термоусадки сетчатых и линейных аморфных полимеров,^{187, 188} по-видимому, одинаковы. Отличие состоит в том, что в случае сетчатых полимеров идет процесс сворачивания не молекулярных цепочек, а межузловых фрагментов, сориентированных при вытяжке вдоль оси деформации. Очевидно, что в зависимости от характера молекулярно-массового распределения у них тоже должен изменяться характер спектра термоусадки, в частности его ширина. Для ВПС с высокой степенью сегрегации компонентов процессы релаксации напряжения в разных сетках отделены некоторым температурным интервалом. Это позволяет их идентифицировать по зависимости $\sigma_y(T)$ (см. рис. 20): изменяя состав и соотношение компонентов, можно управлять формой зависимости, получая различные варианты спектра усадки.

Для аморфных полимеров (в отличие от кристаллизующихся) вариант твердофазной экструзии с использованием порошковой заготовки широкого распространения пока не получил. Тем не менее отдельные исследования свидетельствуют о перспективности применения указанного способа переработки для формирования ориентированной структуры. В работе¹⁸⁹ исследованы процесс экструзии и свойства экструдатов ДФ-10 — ароматического сложного полиэфира, представляющего собой композицию на основе полиарилата и сополисульфонформала. Результаты исследований показали, что оптимальный процесс реализуется, если температура экструзии составляет 0.95–0.98 от температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние и $\lambda \approx 6–7$. В табл. 10 приведены деформационно-прочностные характеристики ДФ-10 при испытаниях на сжатие и трехточечный изгиб (образцы с надрезом). Видно, что с ростом λ модуль упругости изменяется незначительно, в то время как σ_t и σ_p заметно увеличиваются. Одновременно повышается пластичность материала. Эти закономерности коррелируют с установленными ранее для гидроэкструдированных аморфных полимеров.^{172–175}

3. Смеси полимеров и наполненные композиции

Полимерные системы, представляющие собой полимерные смеси и наполненные композиции, в последние годы интенсивно изучаются. Одной из причин повышенного интереса исследователей к этим материалам являются их большие потенциальные возможности в плане регулирования физико-механических свойств. Однако работ по твердофазной экструзии полимерных смесей и наполненных композиций чрезвычайно мало. Авторами статьи¹⁹⁰ рассмотрена возможность получения ориентированных блочных образцов системы ПЭНП–ПП с использованием метода гидростатической экструзии. Одноосная твердофазная вытяжка таких композиций затруднена из-за слабого межфазного взаимодействия компонентов, обусловленного их термодинамической несовместимостью. Чтобы устранить это препятствие, прибегают к различным приемам, например, радиационному или фотохимическому сшиванию.^{191, 192}

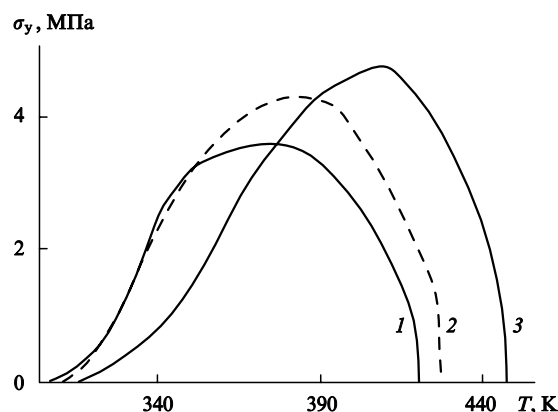


Рис. 21. Температурные зависимости усадочных напряжений σ_y для смесей ПЭНП–ПП.

Содержании ПЭНП, мас. %: 1 — 90, 2 — 80, 3 — 40; $\lambda = 3$.

Деформация в условиях высокого гидростатического давления позволила отказаться от этих приемов и реализовать большие значения λ без разрушения материала.¹⁹⁰

Изменение механических свойств образцов смесей полимеров при сжатии и растяжении в зависимости от λ соответствует изменению этих свойств, установленному для экструдатов ПЭ и ПП.^{135, 175} Термоусадочные характеристики смесей имеют ряд особенностей. Повышение содержания ПП увеличивает формоустойчивость экструдатов (величину остаточной деформации). Одновременно возрастают значения σ_y и ширина температурного интервала усадки (рис. 21). Для всех концентраций ПП по мере роста λ имеет место также и увеличение $\sigma_{м.у}$.

Анализ результатов работы¹⁹⁰ позволил установить, что механизмы термоусадки в композициях ПЭНП–ПП и в ПЭНП аналогичны. При малых концентрациях ПП основную роль в процессе усадки играют напряженные проходные цепи ПЭНП. С увеличением содержания ПП вклад этой фазы в формирование эффекта термоусадки возрастает, что проявляется в увеличении $\sigma_{м.у}$ и формоустойчивости экструдатов. Фаза ПП затрудняет релаксационные процессы в материале: температуры, при которых происходит полная релаксация внутренних напряжений, сдвигаются в область выше $T_{пл}$ фазы полиэтилена. Однако из-за наличия фазового разделения наблюдаемые изменения относительно невелики. Зависимости $\sigma_y(T)$ смесей в районе ниспадающей ветви максимума отличаются от зависимостей, установленных в статье¹⁹¹ для сшитых композиций: при $T < T_{пл}$ полипропилена правая ветвь максимума переходит в плато. Этот факт объясняется образованием при сшивке сетки химических узлов, способствующих усилению межфазного взаимодействия. В случае гидроэкструзии несшитых композиций речь может идти лишь о появлении дополнительных физических узлов, сетка которых неустойчива при отжиге, а также о снижении напряжений на границах фаз по сравнению с напряжениями при одноосной вытяжке за счет благоприятной схемы деформирования. Тем не менее полученный результат представляет определенный практический интерес, так как расширение интервала σ_y увеличивает функциональные возможности материала.

В работе¹¹⁶ изучено поведение аморфных и кристаллизующихся пленочных образцов системы полиэфирэфиркетон–полиэфиримид (ПЭЭК–ПЭИ), подвергнутых одноосной вытяжке методом созэкструзии. Последнюю осуществляли при температурах ниже T_g (аморфные пленки) или ниже и выше температуры кристаллизации (кристаллизующиеся пленки). Обнаружено влияние вытяжки на величину T_g , кристаллизацию и степень ориентации. В случае аморфных пленок системы ПЭЭК–ПЭИ вытяжка снижает темпера-

туры стеклования полимерной смеси, хотя плотность образцов при этом несколько возрастает. Степень ориентации этих пленок увеличивается с ростом концентрации ПЭЭК. У кристаллизующихся пленок плотность монотонно уменьшается при повышении λ , а вытяжка интенсифицирует процесс кристаллизации при последующем отжиге пленок.

Традиционным методом получения наполненных полимерных композиций является механическое смешение компонентов. В 1970-е годы был предложен принципиально новый способ введения наполнителей — метод полимеризационного наполнения, позволяющий получать полимерные композиции непосредственно в процессе синтеза полимера.^{193, 194} Одним из перспективных направлений метода полимеризационного наполнения является создание композиций на основе СВМПЭ. Такие материалы имеют близкие к СВМПЭ деформационно-прочностные показатели, но превосходят его по твердости, модулю упругости, износостойкости.¹⁹⁵ Одновременно они значительно превосходят активационно наполненные композиции по деформативности и ударной вязкости.¹⁹⁵ В работах^{161, 167, 196–200} изучены особенности процесса твердофазной экструзии и физико-механические свойства экструдатов наполненных композиций на основе СВМПЭ. Экструзию осуществляли по методу, предложенному в работе¹⁵⁹, используя порошковые полимерные заготовки.

Параметры экструзии и свойства экструдатов ряда исследованных композиций, измеренные в испытаниях на сжатие, приведены в табл. 8. У системы СВМПЭ–каолин изменение E , σ_p , ϵ_p аналогично наблюдавшемуся для СВМПЭ с той лишь разницей, что введение каолина увеличивает предельное значение λ , повышает жесткость и прочность, но снижает деформируемость материала. Для других композиций наблюдается экстремальный характер зависимости E и σ_p от λ , причем значения λ , соответствующие максимумам характеристик, уменьшаются в ряду каолин $\rightarrow$ Al $\rightarrow$ Al(OH)₃. Последняя композиция имеет самый низкий уровень деформационно-прочностных свойств.

При сравнении свойств экструдированных композиций со свойствами контрольных образцов, полученных горячим прессованием, отмечается повышение жесткости и прочности для всех исследованных композиций при твердофазной вытяжке. Одновременно снижается деформируемость. Еще более ярко эта закономерность проявляется при испытаниях на растяжение.¹⁹⁶ Для систем СВМПЭ–каолин не наблюдается заметных изменений ρ при варьировании λ . Для других композиций имеет место снижение ρ с ростом λ .

Известно,²⁰¹ что степень экструзионной вытяжки не отражает реальной деформации макромолекул (λ'_m) в ориентированных полимерах. Для наполненных композиций расхождение между λ и λ'_m больше, чем для ненаполненных, поскольку первая величина рассчитывается на весь объем полимера, а деформируется только его часть (полимерная матрица). Чтобы устранить его, в работе¹⁶⁷ введена скорректированная степень молекулярной вытяжки

$$\lambda'_m = \frac{\lambda_m}{1 - \varphi},$$

где φ — объемная степень наполнения. Для СВМПЭ справедливо неравенство $\lambda'_m < \lambda$, а для наполненных композиций $\lambda'_m > \lambda$. Такое соотношение рассматриваемых параметров отражает различия в механизмах деформации СВМПЭ и композиций на его основе. При больших λ происходит разрушение макромолекул полимера на границе полимер–наполнитель, что снижает эффективную плотность сетки макромолекулярных зацеплений. Это способствует повышению λ'_m и положительно сказывается на величине E . Однако с ростом λ из-за разрыхления межфазных границ увеличивается доля свободных полостей, что приводит к

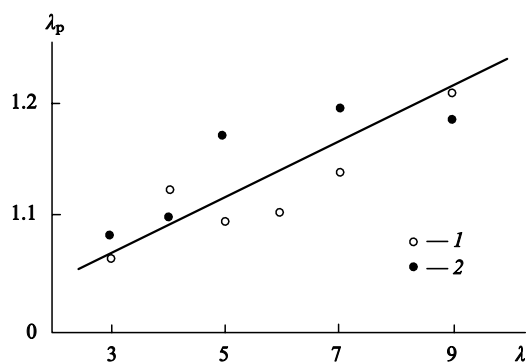


Рис. 22. Зависимости предельной степени вытяжки λ_p от степени экструзионной вытяжки λ для систем СВМПЭ–70 мас.% Al (1) и СВМПЭ–45 мас.% боксита (2).

уменьшению E . При $\lambda > 5$ второй эффект преобладает, и это вызывает падение E у наполненных композиций (см. табл. 8).

Сделанный вывод подтверждается данными измерений ρ и результатами изучения поверхностей разрушения экструдатов.¹⁹⁸ При малых λ рельеф поверхностей разрушения однородный, что свидетельствует о хорошей адгезии между СВМПЭ и наполнителем. В случае $\lambda \geq 7$ хорошо просматривается неоднородность рельефа, вызванная потерей адгезии на границе полимер–наполнитель и, как следствие, разрушением материала по этой границе.

Для большинства исследованных композиций σ_p в зависимости от λ изменяется симбатно с E и достигает максимальных значений в области $\lambda = 4–6$ (см. табл. 8). На рис. 22 представлены зависимости предельной степени вытяжки, соответствующей разрушению образца при механических испытаниях (λ_p), от степени экструзионной вытяжки. Значения λ_p определяли по формуле²⁰²

$$\lambda_p = 1 + \varepsilon_p.$$

Видно, что λ_p увеличивается с ростом λ (для ориентированных полимеров увеличение λ приводит к уменьшению λ_p вследствие исчерпания подвижности молекулярных цепей).³¹ На основании приведенных фактов также можно предположить, что разрушение экструдированных композиций непосредственно связано с присутствием наполнителей, а именно с нарушением сплошности образцов из-за разрыхления границ полимер–наполнитель и образования множественных микротрещин. При деформировании образца в процессе механических испытаний происходит агрегация микротрещин, образовавшихся во время экструзии, и его разрушение.

Различие деформационно-прочностных свойств композиций СВМПЭ–каолин и аналогичных свойств других композиций обусловлено прежде всего формой частиц наполнителя. Частицы каолина имеют форму пластинок, Al и Al(OH)₃ — сферическую форму. Наличие анизотропных по форме частиц способствует возникновению сильного межфазного взаимодействия, проявляющегося в частично когезионном механизме разрушения композиций СВМПЭ с каолином.²⁰³ В то же время для системы СВМПЭ–Al(OH)₃ из-за слабого взаимодействия на границе раздела полимер–наполнитель реализуется полностью адгезионный механизм разрушения.

В работе²⁰⁴ предложена математическая модель твердофазной экструзии полимерных композиционных материалов, основанная на представлении, что при деформации в условиях высоких давлений возможно как образование, так и «залечивание» микропустот. Получены соотношения, позволяющие рассчитать плотность экструдатов и построить ее зависимость от λ . Сравнение расчетных и экспериментальных значений ρ показало, что модель адекватно описывает

процесс плунжерной экструзии порошковой заготовки полимеризационно наполненных композиций. Вместе с тем, она может быть использована для прогнозирования дефектности полимерных материалов и при других схемах переработки, включающих высокие давления.

V. Заключение

Представленный материал свидетельствует о том, что высокое давление широко применяется в научных и технологических разработках, а его роль в структурной модификации полимеров значительна и многообразна. Рассмотренные в обзоре методы обработки давлением могут быть использованы для эффективного управления процессами формования, структурой и свойствами полимерных материалов различного строения. Однако функциональные возможности описанных вариантов реализации модифицирующего эффекта давления неодинаковы. Так, кристаллизация или отверждение под давлением позволяют получать объекты в виде блока, как правило, цилиндрической формы, что ограничивает спектр их практического применения. В то же время вещества, образующиеся в последовательных ВПС (получение предполимера) или олигомерных продуктов, являются исходными компонентами для более сложных соединений. Производство последних осуществляется в традиционных условиях, что способствует расширению области их применения. Например, упомянутые ВПС могут использоваться в качестве адгезивов, а также для изготовления блочных полимерных изделий разной формы и назначения. Отжигу под давлением целесообразно подвергать готовые изделия, не требующие дальнейшей механической обработки, поскольку благоприятные изменения в материале в наибольшей степени происходят в его поверхностном слое.

Результаты изучения твердофазной экструзии указывают на большие потенциальные возможности этого метода при переработке не только гибкоцепных, но и жесткоцепных, сетчатых полимеров, полимерных смесей и наполненных композиций. За счет пластифицирующего эффекта под действием высокого гидростатического давления можно реализовать ориентационный порядок у хрупких и трудноперерабатываемых полимеров и полимерных композитов. Появление такого порядка сопровождается улучшением деформационно-прочностных свойств материалов или формированием у них качественно нового состояния (эффект памяти формы, отрицательный коэффициент Пуассона).

Можно надеяться, что дальнейшие исследования в области применения изостатической обработки или твердофазной экструзии для структурной модификации полимеров помогут открыть новые аспекты влияния высокого давления, представляющие интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

Литература

1. П.В.Бриджмен. *Новейшие работы в области высоких давлений*. Иностран. лит., Москва, 1948
2. П.В.Бриджмен. *Исследование больших пластических деформаций и разрыва*. Изд-во иностран. лит., Москва, 1955
3. К.Свенсон. *Физика высоких давлений*. Изд-во иностран. лит., Москва, 1963
4. М.Г.Гоникберг. *Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях*. Химия, Москва, 1969
5. *Механические свойства материалов под высоким давлением*. (Под ред. Х.Л.Пью). Мир, Москва, 1973
6. В.И.Зайцев. *Физика прочности и пластичности гидростатически сжатых кристаллов*. Наукова думка, Киев, 1983
7. *Влияние высоких давлений на вещество. Т. 1*. (Под ред. А.Н.Пилянкевича). Наукова думка, Киев, 1987
8. В.Л.Колмогоров. *Напряжения, деформации, разрушения*. Металлургия, Москва, 1970

9. Л.В.Прозоров, А.А.Костава, В.Д.Ревтов. *Прессование металлов жидкостью высокого давления*. Машиностроение, Москва, 1972
10. А.И.Колпашников, В.В.Вялов. *Гидропрессование металлов*. Металлургия, Москва, 1973
11. А.А.Галкин, А.П.Гетманский. *Прессование металлов жидкостью*. Донбасс, Донецк, 1974
12. Б.И.Береснев, Е.В.Трушин. *Процесс гидроэкструзии*. Наука, Москва, 1976
13. М.В.Мальцев, Е.Д.Доронькин, К.И.Езерский. *Гидростатическая обработка тупоугольных металлов*. Металлургия, Москва, 1978
14. Б.И.Береснев, К.И.Езерский, Е.В.Трушин. *Физические основы и практическое применение гидроэкструзии*. Наука, Москва, 1981
15. *Влияние высоких давлений на вещество. Т. 2.* (Под ред. Б.И.Береснева). Наукова думка, Киев, 1987
16. Б.И.Береснев, К.И.Езерский, Е.В.Трушин, Б.И.Каменецкий. *Высокие давления в современных технологиях обработки материалов*. Наука, Москва, 1988
17. *Процессы изостатического прессования* (Под ред. П.Дж.Джеймса). Металлургия, Москва, 1990
18. R.B.Dow. *Chem. Phys.*, **7**, 201 (1939)
19. W.Parks, R.B.Richards. *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 203 (1949)
20. C.E.Weir. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **46**, 207 (1951)
21. C.E.Weir. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **50**, 95 (1953)
22. P.W.Bridgman. *J. Appl. Phys.*, **24**, 560 (1953)
23. K.D.Pae, S.K.Bhateja. *J. Macromol. Sci., C*, **13**, 1 (1975)
24. S.K.Bhateja, K.D.Pae. *J. Macromol. Sci., C*, **13**, 77 (1975)
25. С.Б.Айнбиндер, Э.Л.Тюнина, К.И.Цируле. *Свойства полимеров в различных напряженных состояниях*. Химия, Москва, 1981
26. А.Я.Гольдман. *Объемное деформирование пластмасс*. Машиностроение, Ленинград, 1984
27. K.Kishore, R.Vasanthakumari. *High Temp.-High Pres.*, **16**, 241 (1984)
28. А.Л.Коварский. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1347 (1986)
29. В.Ф.Скородумов, Ю.К.Годовский. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 214 (1993)
30. E.V.Prut. In *High-pressure Chemistry and Physics of Polymers*. (Ed. A.L.Kovarskii). CRC Press, Boca Raton, 1994. P.341
31. *Сверхвысокомодульные полимеры*. (Под ред. А.Чиферри, И.Уорда). Химия, Ленинград, 1983
32. S.Matsuoka, B.Maxwell. *J. Polym. Sci.*, **32**, 131 (1958)
33. T.Takemura. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **20**, 270 (1979)
34. D.V.Rees, D.C.Bassett. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 385 (1971)
35. P.D.Calvert, D.R.Uhlmann. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 1811 (1972)
36. A.Peterlin. *Polymer*, **6**, 25 (1965)
37. D.V.Rees, D.C.Bassett. *Nature (London)*, **219**, 368 (1986)
38. B.Wunderlich, L.Melillo. *Macromol. Chem.*, **118**, 250 (1968)
39. J.L.Kardos, H.-M.Li, K.A.Huckshold. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 2061 (1971)
40. Б.Вундерлих. *Физика макромолекул. Т. 1–2*. Мир, Москва, 1970–1979
41. D.C.Bassett, B.Turner. *Nature (London)*, **240**, 146 (1972)
42. S.Matsuoka. *J. Polym. Sci.*, **42**, 511 (1960)
43. Y.Miyato, C.Nakafuku, T.Takemura. *Polym. J.*, **3**, 122 (1972)
44. Г.П.Андрианова. *Физико-химия полиолефинов*. Химия, Москва, 1974
45. T.Arakawa, B.Wunderlich. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 53 (1966)
46. R.Hasegawa, Y.Tanabe, M.Kobayashi, H.Tadokoro, A.Sawaoka, N.Kawai. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1073 (1970)
47. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci.*, **4B**, 889 (1970)
48. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci.*, **2B**, 219 (1968)
49. В.М.Барановский, А.М.Тарара, С.И.Бондаренко, В.П.Скворцов, А.И.Непомнящий. *Пласт. массы*, (3), 52 (1992)
50. А.М.Тарара, В.М.Барановский, С.И.Бондаренко, А.А.Хомик, В.А.Цендровский, В.В.Лапинский. *Пласт. массы*, (2), 13 (1995)
51. C.L.Gruner, B.Wunderlich, R.C.Vorpp. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 2099 (1969)
52. Ю.Ф.Зубов, В.И.Селихова, М.Б.Константинопольская, Ф.Ф.Сузов, Н.А.Словохотова, Н.Ф.Бакеев, А.В.Крюков, В.А.Сокольский, Г.П.Белов. *Высокомол. соединения*, **14А**, 2090 (1972)
53. D.C.Bassett, D.R.Carder. *Philos. Mag.*, **28**, 513 (1973)
54. D.C.Bassett, D.R.Carder. *Philos. Mag.*, **28**, 535 (1973)
55. А.И.Петров, М.В.Разуваева, А.Б.Синани, В.И.Бетехтин. *Механика композит. материалов*, 1121 (1989)
56. А.И.Шульгин, И.О.Курочкина, В.А.Аулов. *Высокомол. соединения*, **33Б**, 224 (1991)
57. *Применение полиолефинов, полистиролов, фторопластов и поливинилацетатных пластиков. Каталог*. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1981
58. В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, С.А.Цыганков, В.М.Шепель. *Физика и техника высоких давлений*, **1** (2), 85 (1991)
59. Я.Е.Бейгельзимер, В.А.Белошенко, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 2085 (1995)
60. R.E.Wetton, H.G.Money Penny. *Br. Polym. J.*, **7**, 51 (1975)
61. G.J.Kogowsky, F.E.Filisko. *Macromolecules*, **19**, 828 (1986)
62. А.А.Штурман. *Пласт. массы*, (2), 47 (1989)
63. А.А.Штурман. *Пласт. массы*, (11), 51 (1990)
64. О.Е.Ольховик, Е.М.Бляхман. *Высокомол. соединения*, **18Б**, 36 (1976)
65. В.А.Белошенко, В.И.Заика, М.К.Пактер, В.М.Шепель. *Физика и техника высоких давлений*, (33), 82 (1990)
66. V.A.Beloshenko, M.K.Pacter, V.I.Beresnev, V.I.Zaika, T.P.Zaika. *High Pres. Res.*, **6**, 203 (1994)
67. Б.И.Береснев, М.К.Пактер, В.А.Белошенко, В.И.Заика. *Докл. АН УССР*, **9Б**, 28 (1989)
68. М.К.Пактер, В.А.Белошенко, Б.И.Береснев, Т.П.Заика, Л.А.Абдрахманова, Н.И.Безай. *Высокомол. соединения*, **32А**, 2039 (1990)
69. В.А.Белошенко, М.К.Пактер, Г.И.Свиридов. *Укр. хим. журн.*, **61**, 68 (1995)
70. M.G.Evans, M.Polanyi. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935)
71. J.K.Lee, K.D.Pae. *J. Macromol. Sci.*, **32B**, 78 (1993)
72. Б.В.Озерковский, В.Д.Плотников, В.П.Рощупкин. *Высокомол. соединения*, **25А**, 1816 (1983)
73. Б.И.Береснев, В.А.Белошенко, М.К.Пактер, Г.Т.Евтушенко, Е.В.Амосова. *Докл. АН Украины*, **3**, 119 (1991)
74. V.A.Beloshenko, M.K.Pacter, V.N.Varyukhin. *Acta Polym.*, **46**, 328, (1995)
75. В.А.Белошенко, М.К.Пактер, Б.И.Береснев, Т.П.Заика, В.Г.Слободина, В.М.Шепель. *Механика композит. материалов*, 195 (1990)
76. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
77. N.Katsuhiko, N.Takashi, A.Xu, T.Kohro. *Polym. J.*, **23**, 1157 (1991)
78. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
79. А.В.Грачев, М.Р.Киселев, Ю.М.Сивергин. *Высокомол. соединения*, **27А**, 1197 (1985)
80. Ю.С.Зайцев, Ю.С.Кочергин, М.К.Пактер, Р.В.Кучер. *Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции*. Наукова думка, Киев, 1990
81. И.З.Чернин, Ф.М.Смехов, Ю.В.Жердев. *Эпоксидные полимеры и композиции*. Химия, Москва, 1982
82. В.Г.Хозин, А.А.Полянский, Ю.М.Будник, В.А.Воскресенский. *Высокомол. соединения*, **24А**, 2308 (1982)
83. В.С.Куксенко, М.И.Карякина, Н.В.Майорова, Т.А.Прокофьева, А.И.Слущер. *Механика полимеров*, **1**, 157 (1974)
84. В.А.Белошенко, М.К.Пактер, Т.П.Заика, Г.В.Борисенко. *Физика и техника высоких давлений*, **2** (1), 16 (1992)
85. В.А.Белошенко, Г.В.Борисенко, Г.Т.Евтушенко, Г.И.Свиридов. *Физика и техника высоких давлений*, **3** (4), 34 (1993)
86. V.B.Gupta, L.T.Drzal, W.W.Adams. *J. Mater. Sci.*, **20**, 3439 (1985)
87. П.Г.Бабаевский, И.Г.Агапов, С.В.Бухаров, А.Е.Чалых, В.В.Матвеев. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 1697 (1993)
88. М.К.Пактер, В.А.Белошенко, Г.В.Борисенко. *Физика и техника высоких давлений*, **2** (4), 115 (1992)
89. Л.Сперлинг. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. Мир, Москва, 1984
90. D.S.Lee, S.C.Kim. *Macromolecules*, **17**, 268 (1984)
91. D.S.Lee, S.C.Kim. *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984)

92. D.S.Lee, S.C.Kim. *Macromolecules*, **17**, 2222 (1984)
93. D.S.Lee, S.C.Kim. *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985)
94. V.A.Beloshenko, L.G.Nechitailo, G.I.Sviridov, V.F.Strogonov, V.P.Privalko. *Ukr. Polym. J.*, **3**, 49 (1993)
95. Л.Г.Нечитайло, В.А.Белошенко, В.П.Привалко, В.Ф.Строганов. *Укр. хим. журн.*, **61**, 133 (1995)
96. В.А.Белошенко, В.Ф.Строганов, С.П.Буфистов, В.В.Корсканов. *Укр. хим. журн.*, **62**, 138 (1996)
97. Ю.С.Липатов, В.Ф.Росовицкий. *Докл. АН СССР*, **283**, 910 (1985)
98. Д.Томас, Л.Сперлинг. *Полимерные смеси. Т. 2.* (Под ред. Д.Пола, С.Ньюменса). Мир, Москва, 1981
99. В.Ф.Строганов, В.М.Михальчук, Ю.С.Зайцев, Л.И.Маклаков, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **292**, 670 (1987)
100. М.К.Пактер, В.А.Белошенко, А.Н.Дараган, Г.И.Свиридов. *Журн. прикл. химии*, **66**, 2086 (1993)
101. М.А.Щебланова, С.З.Роговина, Л.В.Владимиров, А.Н.Зеленецкий, М.А.Маркевич, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **226**, 390 (1976)
102. М.А.Товмасын, А.Н.Зеленецкий, В.В.Иванов, Г.А.Григорян, О.Б.Саламатина. *Высокомолекулярные соединения*, **25А**, 862 (1983)
103. М.А.Товмасын, А.Н.Зеленецкий, В.В.Иванов. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 1848 (1984)
104. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ. *Журн. орг. химии*, **2**, 1463 (1966)
105. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ. *Журн. орг. химии*, **2**, 1469 (1966)
106. В.М.Жулин. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник* (Под ред. Я.М.Колотыркина). Химия, Москва, 1984. С.144
107. S.A.Zahir, S.Bantle. In *Epoxy Resin Chemistry. The 2nd Symposium of the 183rd Meeting of the American Chemical Society. (Abstracts of Reports)*. Las Vegas, 1982. P.245
108. J.H.Southern, R.S.Porter. *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970)
109. N.E.Weeks, R.S.Porter. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 635 (1974)
110. N.Capiati, S.Kojima, W.Perkins, R.S.Porter. *J. Mater. Sci.*, **12**, 334 (1977)
111. J.Clements, R.Jakeways, I.M.Ward. *Polymer*, **19**, 639 (1978)
112. W.T.Mead, C.R.Desper, R.S.Porter. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1979)
113. J.A.Sauer, K.D.Pae, S.K.Bhateja. *J. Macromol. Sci.*, **8В**, 631 (1973)
114. J.H.Southern, G.L.Wilkes. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 555 (1973)
115. Y.H.Lee, R.S.Porter. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **34**, 295 (1995)
116. H.L.Chen, R.S.Porter. *Macromolecules*, **28**, 3918 (1995)
117. R.S.Porter, L.H.Wang. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C 35**, 63 (1995)
118. А.Н.Крючков, А.О.Баранов, И.Я.Дорфман, Н.А.Ерина, Э.В.Прут, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 1993 (1984)
119. И.Я.Дорфман, А.Н.Крючков, Э.В.Прут, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **278**, 141 (1984)
120. А.Г.Корчагин, М.А.Мартынов, С.А.Цыганков. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 335 (1985)
121. Н.С.Ениколопан, Б.И.Береснев, Г.Д.Мясников, Э.В.Прут, С.А.Цыганков, А.В.Крючков, Н.В.Шишкова. *Докл. АН СССР*, **219**, 368 (1986)
122. A.G.Gibson, I.M.Ward. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1838 (1979)
123. R.Gupta, P.G.McCormick. *J. Mater. Sci.*, **15**, 619 (1980)
124. P.S.Hope, A.G.Gibson, I.M.Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1243 (1980)
125. S.Abdul Jawad. *Indian J. Technol.*, **24**, 709 (1986)
126. С.А.Цыганков, Н.В.Шишкова, Б.И.Береснев. *Физика и техника высоких давлений*, (17), 77 (1984)
127. А.Г.Корчагин, М.А.Мартынов, С.А.Цыганков. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 2529 (1984)
128. С.А.Цыганков, Н.В.Шишкова, Б.И.Береснев. *Физика и техника высоких давлений*, (19), 57 (1985)
129. С.А.Цыганков, И.Ю.Хануков, Н.В.Шишкова, Г.Д.Мясников, Б.И.Береснев. *Физика и техника высоких давлений*, (23), 70 (1986)
130. K.Nakayama, H.Kanetsuma. *J. Mater. Sci.*, **12**, 1477 (1977)
131. J.B.Sahary, B.Parsons, I.M.Ward. *J. Mater. Sci.*, **20**, 346 (1985)
132. А.А.Турецкий, О.Ю.Зиновьева, М.Б.Константинопольская, В.А.Аулов, Ю.А.Зубов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1644 (1989)
133. N. Inoue, T.Nakayama. *Technocrat*, **10**, 23 (1977)
134. H.N.Yoon, K.D.Pae, J.A.Sauer. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1611 (1976)
135. С.А.Цыганков, Н.В.Шишкова, Б.И.Береснев. *Физика и техника высоких давлений*, (26), 74 (1987)
136. Г.Д.Мясников, С.А.Цыганков. *Пласт. массы*, (2), 34 (1985)
137. Б.И.Береснев, Н.С.Ениколопан, С.А.Цыганков, Н.В.Шишкова. *Докл. АН УССР*, **4Б**, 47 (1985)
138. Е.В.Славнов, В.М.Тимофеев. *Вест. ПГТУ. Механика*, **2**, 188 (1995)
139. П.В.Замотаев, В.А.Белошенко. *Журн. прикл. химии*, **67**, 1863 (1994)
140. F.Decandia, R.Russo, V.Vittoria. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1176 (1982)
141. W.Chen, K.Xing, L.Sun. *Rad. Phys. Chem.*, **22**, 593 (1983)
142. В.И.Данкин, В.Л.Карпов. *Высокомолекулярные соединения*, **25Б**, 130 (1983)
143. R.J.Yan, Y.Luo, B.Jiang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 789 (1993)
144. M.Hoff, Z.Pelzbauer. *Polymer*, **32**, 3316 (1991)
145. P.Zamotaev, T.Privalko, O.Mitukhin, V.Bogdanovich. *Ukr. Polym. J.*, **1**, 221 (1992)
146. J.Spells, P.Sadler. *Macromolecules*, **22**, 3941 (1989)
147. B.D.Caddock, K.E.Evans. *J. Phys. D., Appl. Phys.*, **22**, 1877 (1989)
148. K.E.Evans, B.D.Caddock. *J. Phys. D., Appl. Phys.*, **22**, 1883 (1989)
149. K.L.Anderson, K.E.Evans. *Polymer*, **33**, 4435 (1992)
150. R.Lakes. *Science*, **235**, 1038 (1987)
151. K.E.Evans. *Chem. Ind.*, **20**, 654 (1990)
152. A.C.Eringen. *J. Math. Mech.*, **15**, 909 (1966)
153. A.C.Smith. *Int. J. Eng. Sci.*, **6**, 65 (1968)
154. P.D.Griswald, A.E.Zachariades, R.S.Porter. *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 861 (1978)
155. G.T.Pawlikowski, D.S.Mitchell. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1865 (1988)
156. T.Kanamoto, T.Ohama, K.Tanaka, M.Takeda. *Polymer*, **28**, 1517 (1987)
157. R.S.Porter. In *Macroakron 94. The 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Abstracts of Reports)*. Akron, OH, 1994. P.598
158. Т.Камедэ, А.Ямаэ, Т.Канамото, М.Ито, Р.С.Портер. *Высокомолекулярные соединения*, **38А**, 1152 (1996)
159. А.с. 1839148 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47–48), 101 (1993)
160. Пат. 2083369 РФ; *Бюл. изобрет.*, (19) (1997)
161. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Н.Варюхин, В.Г.Слободина. *Acta Polym.*, **48**, 181 (1997)
162. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, Э.В.Прут. *Высокомолекулярные соединения*, **38Б**, 1056 (1996)
163. Е.А.Егоров, В.В.Жиженков, В.А.Марихин, Л.П.Мясникова, А.Попов. *Высокомолекулярные соединения*, **25А**, 693 (1983)
164. L.Mandelkern. *Polym. J.*, **17**, 337 (1985)
165. P.J.Flory, D.Y.Yoon, K.A.Dill. *Macromolecules*, **17**, 862 (1984)
166. D.Y.Yoon, P.J.Flory. *Polymer*, **18**, 509 (1977)
167. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Г.Слободина, Э.В.Прут, В.Г.Гринев. *Высокомолекулярные соединения*, **37Б**, 1089 (1995)
168. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.М.Варюхин, В.У.Новиков. *Журн. физ. докл.*, **1**, 204 (1997)
169. Я.В.Генин, Д.Я.Цванкин, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 74 (1989)
170. H.Okuyama, T.Kanamoto, R.S.Porter. *J. Mater. Sci.*, **29**, 6485 (1994)
171. Y.D.Wang, M.Cakmak, F.W.Harris. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 837 (1995)
172. N. Inoue, T.Nakayama. In *Proceedings of the 23rd Japan Congress on Material Research. Tokyo-Kyoto*, 1980. P.287
173. Б.И.Береснев, С.А.Цыганков, Н.В.Шишкова, К.А.Вылегжанина, О.К.Беломутская, Б.С.Полонский, Е.Е.Манусевич. *Докл. АН УССР*, **7Б**, 42 (1987)
174. N. Inoue, T.Nakayama, T.Ariyama. *J. Macromol. Sci.*, **19В**, 543 (1981)
175. T.Nakayama, N. Inoue. *Bull. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **20**, 688 (1977)

176. А.А.Аскадский, В.А.Белошенко, К.А.Бычко, В.В.Шапошникова, А.В.Саморядов, О.В.Коврига, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, В.Г.Слободина, Я.В.Генин. *Высокомол. соединения*, **36А**, 1143 (1994)
177. А.А.Аскадский. *Механика композит. материалов*, 403 (1987)
178. А.А.Аскадский, В.А.Белошенко, М.К.Пактер, К.А.Бычко, М.П.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **33А**, 2206 (1991)
179. В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, Т.П.Заика, С.И.Скиба, В.И.Шелудченко. *Физика и техника высоких давлений*, **6** (1), 65 (1996)
180. В.А.Белошенко, П.В.Замотаев, О.П.Митюхин, Л.М.Сергеева, В.Ф.Строганов. *Журн. прикл. химии*, **69**, 1203 (1996)
181. В.М.Ланцов, М.К.Пактер. В кн. *Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе. Химический анализ и физико-химические исследования. (Методы, методики и рекомендации по их применению)*. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1987. С.75
182. А.А.Аскадский. *Деформация полимеров*. Химия, Москва, 1973
183. П.Г.Черемской, В.В.Слезов, В.И.Бетехтин. *Поры в твердом теле*. Энергоатомиздат, Москва, 1990
184. Л.С.Мороз. *Механика и физика деформаций и разрушения материалов*. Машиностроение, Москва, 1984
185. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева, Л.В.Карабанова, В.Ф.Росовицкий, С.И.Скиба, Н.В.Бабкина. *Высокомол. соединения*, **30А**, 649 (1988)
186. Ю.Ф.Черный, В.З.Спусканюк, А.А.Лядская, А.И.Опанашук. *Гидропрессование инструментальных сталей*. Техника, Киев, 1987
187. Н.И.Шишкин, М.Ф.Милагин. *Механика полимеров*, **3**, 323 (1966)
188. Н.И.Шишкин. *Механика полимеров*, **5**, 787 (1972)
189. Пат. РФ 2105670; *Бюл. изобрет.*, (16), (1998)
190. В.А.Белошенко, П.В.Замотаев, О.П.Митюхин, В.Г.Слободина. *Физика и техника высоких давлений*, **5** (3), 43 (1995)
191. П.В.Замотаев, И.Ходак, С.А.Сергиенко. *Журн. прикл. химии*, **66**, 2071 (1993)
192. В.П.Гордиенко. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Наукова думка, Киев, 1985
193. Ф.С.Дьячковский, Л.А.Новокшенова. *Успехи химии*, **53**, 200 (1984)
194. Л.А.Новокшенова, И.Н.Мешкова. *Высокомол. соединения*, **36**, 629 (1994)
195. Л.О.Булнина, В.А.Телешов, В.И.Сергеев, С.Б.Айинбиндер, К.И.Цируле. *Пласт. массы*, (8), 13 (1985)
196. V.A.Beloshenko, V.N.Varyukhin, G.V.Kozlov, V.G.Slobodina. In *High Pressure Science and Technology*. (Ed. W.A.Trzeciakowski). World Sci. Publ., Singapore, 1996. P.153
197. Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.А.Белошенко, В.М.Варюхин, В.Г.Слободина. *Укр. физ. журн.*, **40**, 883 (1995)
198. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, Т.П.Заика, В.Г.Гринев. *Пласт. массы*, (6), 29 (1995)
199. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина. *Пласт. массы*, (3), 14 (1996)
200. В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, В.Г.Гринев, Э.В.Прут. *Высокомол. соединения*, **36Б**, 1021 (1994)
201. M.P.C.Watts, A.E.Zachariades, R.S.Porter. *J. Mater. Sci.*, **15**, 426 (1980)
202. A.S.Argon, M.I.Bessonov. *Phil. Mag.*, **35**, 917 (1977)
203. И.Л.Дубникова, А.И.Петросян, В.А.Тополкараев, Ю.М.Товмасын, И.Н.Мешкова, Ф.С.Дьячковский. *Высокомол. соединения*, **30А**, 2345 (1988)
204. Я.Е.Бейгельзимер, В.А.Белошенко, А.П.Борзенко, В.Н.Варюхин. *Механика композит. материалов*, **31**, 834 (1995)

PROMISING WAYS OF STRUCTURAL MODIFICATION OF POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES WITH THE USE OF HIGH PRESSURE

V.A.Beloshenko, A.A.Askadskii, V.N.Varyukhin

A.A.Galkin Donetsk Physical-Technical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
72, Ul. R.Lyuksemburg, 340114 Donetsk, Ukraine, Fax +38(062-2)55-0208

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

The results of studies of the structure and physical and mechanical properties of polymeric materials subjected to the isostatic treatment and extrusion in the solid state are summarised. Primary attention is devoted to rigid-chain and network polymers, polymer blends and reinforced compositions.

Bibliography — 204 references.

Received 3th March 1998