

**ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ  
ЛЕГКОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ**

**На правах рукопису**  
УДК 678.01:53+678.027+678.057

**БІЛОШЕНКО ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ**

**СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ  
ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ,  
ІНДУЦІЙОВАНА ВИСОКИМ ТИСКОМ**

Спеціальність 05.17.06 – технологія одержання  
та переробки полімерних  
та композиційних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

**КИЇВ – 1996**



00759950 (Z)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім.О.О.Галкіна НАН України

Науковий консультант:

академік НАН України,  
доктор хімічних наук, професор  
Ліпатов Ю.С.

Офіційні опоненти:

академік АН України,  
заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор технічних наук, професор  
Анохін В.В.  
доктор фізико-математичних наук,  
професор  
Забашта Ю.Ф.  
доктор хімічних наук, професор  
Шилов В.В.

Провідна організація:

Відкрите акціонерне товариство  
“УкрНДІпластмаш”, м.Київ

Захист відбудеться “9” 10 1996 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.17.06 в Державній академії легкої промисловості України за адресою: 252011, м.Київ, вул.Немировича-Данченка, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Державної академії легкої промисловості України.

Відгук на автореферат в двох примірниках, завірений гербовою печаткою установи, просимо надсилати за вказаною адресою.

Автореферат розісланий “3” 09 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук, доцент

Шостак Т.С.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Економічний та соціальний розвиток України в значній мірі зв'язан з результатами наукових досліджень, які можуть бути покладені в основу розробки принципово нових технологічних процесів і виробництва нових видів продукції. На цей час однією з головних тенденцій в створенні полімерних матеріалів, які володіють необхідним комплексом властивостей, є модифікація освоєних промисловістю полімерів. Незважаючи на досягнуті успіхи в даному напрямку, продовжується пошук нових шляхів, серед яких вельми перспективними уявляються ті, що широко відомі в обробці металів тиском. Однак величезний науковий та практичний досвід, набутий при розробці технологій, заснованих на застосуванні високих тисків, для металічних матеріалів, не може бути повністю перенесен на процеси структурної модифікації полімерів. Це обумовлено істотною різницею в будові, властивостях та поведінці полімерів і металів при одержанні з них виробів. В той же час великі потенційні можливості тиску як технологічного параметру виправдовують необхідність розвитку вказаного напрямку і, передусім, методів, що характеризуються високою гідростатичною компонентою тензору напружень: ізостатичної обробки та екструзії в твердій фазі. Сприятлива схема напруженого стану, яка при цьому досягається, дозволяє в значній мірі реалізувати позитивну роль тиску, зокрема, відомий ефект пластифікації.

До теперішнього часу застосування цих нетрадиційних методів структурної модифікації обмежувалось головним чином гнучколанцюговими аморфними та аморфно-кристалічними полімерами. Систематичних досліджень для багатьох інших типів полімерних матеріалів, для яких слід чекати певного модифікуючого ефекту від застосування тиску при їх переробці, наприклад, жорстколанцюгових полімерів, полімерів з сітчастою будовою, сумішей полімерів, наповнених полімерних композицій, не проводилось. В межах вибраних методів обробки сьогодні також є необхідність створення нових технологічних процесів, які б ураховували специфіку конкретного класу полімерів чи полімерних композитів. І, нарешті, для реалізації розглядаємих процесів потрібне спеціальне обладнання, оскільки подібні апарати високого тиску, як правило, відсутні. Із сказаного виходить, що питання вивчення явищ і закономірностей, супроводжуючих процеси

переробки полімерів і полімерних композитів при використанні високих гідростатичних тисків, розробки ефективних способів структурної модифікації, які включають високі тиски, устаткування і пристроїв для їх реалізації є актуальними. Рішення цих питань відкриває нові можливості та резерви для поліпшення комплексу фізико-механічних і експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів та виробів, підвищення продуктивності технологічних процесів, зниження енерго- і матеріалоемності тощо.

**Мета роботи.** Розробка наукових основ методів структурної модифікації полімерів і полімерних композитів, викликає дію високого гідростатичного тиску та деформації, ефективних технологій і обладнання для їх реалізації.

Конкретизація цієї мети привела до таких **задач**, які були поставлені і вирішені в роботі:

1. Встановити закономірності і механізми структурної модифікації сітчастих полімерів і полімер-полімерних систем, індукційованої високим гідростатичним тиском.

2. Виявити нові ефективні області застосування ізостатичної обробки для управління структурою і властивостями високомолекулярних сполук.

3. Дослідити особливості структурної модифікації полімерних матеріалів, важко перероблюємих в твердому стані, при твердофазній екструзії, визначити раціональні режими формозмінення для одержання виробів з поліпшеним або якісно новим комплексом властивостей.

4. Запропонувати перспективні технології твердофазної переробки полімерів і полімерних композитів.

5. Розробити обладнання високого тиску, призначене для структурної модифікації полімерів.

**Наукова новизна роботи.** Вперше проведено систематичні комплексні дослідження впливу гідростатичного тиску на кінетику процесу отвердіння, структурну організацію та фізико-механічні властивості сітчастих полімерів на прикладі їх характерних представників – епоксидних полімерів. Показано, що високий тиск, не викликаючи помітних змін в механізмі розглянутих реакцій поліприсоединення, істотно впливає на їх швидкість, головним чином інтенсифікуючи процеси структуроутворення; підвищує ефективну щільність вузлів, поліпшує упаковку вузлів та міжвузлових ланцюгів, підсилюючи міжмолекулярну взаємодію; гомогенізує мікроструктуру і робить її більш дрібнодисперс-

ною. Внаслідок цього поліпшуються властивості полімерів. Отримані результати проаналізовано в межах кластерної моделі структури аморфних полімерів. Встановлено, що вона адекватно описує структурні перебудови в сітчастих полімерах. Отримано ряд кількісних співвідношень структура–властивість для даного типу матеріалів.

Виявлено нові ефекти структурної модифікації, індукційованої високим гідростатичним тиском: підвищення селективності процесу та збільшення виходу високомолекулярних фракцій при синтезі високомолекулярних епоксидних смол; підвищення сумісності сіток та ефективної щільності вузлів в епоксидноалілових полімерах типу взаємопроникних сіток (ВПС) при використанні тиску на стадії предполімеризації.

Вивчено характер еволюції структури, обумовленої процесами твердофазної орієнтаційної витяжки, та її вплив на властивості в разі жорстколанцюгових і сітчастих полімерів, сумішей полімерів. Виявлено структурний перехід в полієфіркетоні від аморфного до аморфно-кристалічного стану, викликаний деформацією в умовах всебічного тиску при температурах склування.

На прикладі полімеризаційно наповнених композицій на основі надвисокомолекулярного поліетилену вивчено роль дисперсних наповнювачей в формуванні комплексу фізико-механічних властивостей екструдованих композитів. Встановлено механізми, що викликають екстремальну зміну їх деформаційно-міцнісних характеристик в залежності від ступеня екструзійної витяжки.

Досліджено параметри термоусадки блочних зразків полімерів і полімер-полімерних композицій різної будови, одержаних методами твердофазної екструзії. Вперше реалізовано і вивчено ефект термоусадки для сітчастих полімерів, в тому числі типу ВПС. Запропоновано механізми для пояснення особливостей вияву ефекту пам'яті форми в вибраних об'єктах.

Розроблено теоретичні основи нових технологічних процесів переробки полімерів: ізостатичної обробки порошків та плунжерної екструзії порошкових заготовок.

**Практична цінність роботи.** Результати дослідження впливу гідростатичного тиску на процес формування структури і властивостей олігомерів та полімерів з сітчастою будовою виявили напрямки найбільш ефективного застосування тиску як технологічного параметру і таким чином створили наукові основи нових технологій, направлених на

поліпшення характеристик вказаних матеріалів і виробів з них.

Теоретичні і експериментальні дослідження процесу гідростатичної обробки порошків полімерів створили науковий фундамент технології одержання виробів з фторполімерів, яка включає операції пресування, ізостатичної обробки, вільного спікання.

Експерименти по твердофазному формуванню розширили перелік полімерних матеріалів, використовуємих сьогодні для одержання блочних виробів з пам'яттю форми, дозволив включити в нього сітчасті полімери та полімер-полімерні суміші. Їх результати сприяли розробці перспективної технології твердофазного формування реактопластів, що призначена для одержання термоконтракуючих муфт. З урахуванням особливостей полімерів різної будови запропоновано конструкції пристроїв, що включають пруткові і трубчасті елементи з ефектом термоусадки.

Розроблено основи нової технології переробки полімерів і полімерних композитів, призначеної для одержання зміцнених пруткових виробів – плунжерної екструзії порошкової заготовки. Вона заснована на сполученні процесів монолітизації порошкової заготовки та її орієнтаційного витягнення і найбільш ефективна для полімерних матеріалів з високою в'язкістю розплаву. В порівнянні з традиційно застосовувемими її відрізняють висока продуктивність, менша енергоємність, великі функціональні можливості.

Створено ряд дослідних апаратів високого тиску, призначених для структурної модифікації полімерів, які відрізняються оригінальними конструкторськими рішеннями: гідростати; установки для попереднього компактування порошків, гідроекструзії, деформування методом осадки.

#### **На захист вносяться:**

1. Закономірності і механізми впливу високого гідростатичного тиску на кінетику процесу отвердіння, структурну організацію і фізико-механічні властивості сітчастих полімерів на прикладі епоксидних полімерів; ефект тиску при синтезі високомолекулярних епоксидних смол і епоксидноалілових систем типу ВПС послідовного отвердіння.

2. Явища структурної модифікації полімерів і полімерних композитів, індукційованої деформацією в умовах високого тиску: створення орієнтаційного порядку в жорстколанцюгових полімерах, сітчастих полімерах, сумішах полімерів, наповнених композиціях; структурний перехід в поліефіркетоні.

3. Наукові основи нових технологій: ізостатичної обробки порошків полімерів, плунжерної екструзії порошкових заготовок, твердофазного формування реактопластів.

4. Обладнання високого тиску для структурної модифікації полімерів: гідростати, установки для гідроекструзії і деформування методом осадки; способи і пристрої, засновані на застосуванні ефекту термоусадки.

**Реалізація результатів роботи.** Результати роботи знайшли застосування в ВАТ “Пластполімер”, м.Санкт-Петербург та МП “Полиформ”, м.Іваново, для яких розроблено і виготовлено ряд оригінальних апаратів високого тиску, призначених для структурної модифікації полімерів. На підставі виконаних досліджень для в/ч 43753, м.Москва розроблено конструкції замкових з'єднань з використанням термоконтракуючих полімерних елементів та технологію їх одержання, виготовлено дослідну партію таких елементів, що сприяло організації серійного виробництва спеціальних виробів. В СКТБ ДонФТІ НАН України, м.Донецьк впроваджено експресну методику контролю якості отвердіння епоксидних компаундів в соленоїдах. Для ВАТ “Донецькоблгаз” розроблено технологію ремонту полімерних газопроводів з застосуванням термоконтракуючих муфт з реактопластів. Наукові і технологічні розробки, виконані в дисертації, також використовуються або плануються до впровадження в ПО “Топаз”, м.Донецьк, ДКБ “Южное”, м.Дніпропетровськ.

**Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на VIII Міжнародному мікросимпозіумі по полімерним композиціям та морфології полімерів (Київ, 1989); Всесоюзній нараді по механізмам внутрішнього тертя в твердих тілах (Тбілісі, 1989); Всесоюзних науково-технічних конференціях “Композиционные материалы в конструкциях глубоководных технических средств” (Миколаїв, 1989, 1991); I Всесоюзній нараді “Диэлектрические материалы в экстремальных условиях” (Суздаль, 1990); Міжнародних конференціях AIRAPT і ENPRG (Падерборн, ФРН, 1989; Бордо, Франція, 1990; Баку, Азербайджан, 1992; Колорадо Спрінгс, США, 1993; Брно, Чехія, 1994; Варшава, Польща, 1995); XIII, XIV, XV наукових семінарах “Влияние высоких давлений на вещество” (Махачкала, 1990; Бердянськ, 1991; Київ, 1993); XI Київському макромолекулярному семінарі “Біля Золотих Воріт” (Київ, 1993); конференції “Применение клеевых композиций в народном хозяйстве Украины” (Євпаторія, 1994); Міжнародній конференції

“Композиционные материалы. Технология и производство” (Пісчане, 1994); V конференції по хімії та фізикохімії олігомерів (Черногोलівка, 1994); науково-технічній конференції “Прогрессивные полимерные материалы. Технология их переработки и применение” (Ростов-на-Дону, 1994); Міжнародній конференції “Синтетические смолы и пластмассы. Технология производства и применение в отраслях промышленности” (Сколе, 1995); VII Науково-практичній конференції стран СНД “Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений” (Волгоград, 1995); Міжнародній конференції “Технология и оборудование для переработки полимерных материалов” (Славско, 1996); 15 General Conference of the Condensed Matter Division (Baveno-Stresa, Italy, 1996).

**Публікації.** Матеріали дисертації викладено у 49 публікаціях. По темі дисертації отримано 8 авторських свідоцтв та позитивних рішень по заявкам на винаходи. Зміст дисертації досить повно відображено в основних публікаціях, список яких наведено в кінці автореферату.

**Достовірність результатів,** одержаних в дисертації, досягнута за рахунок комплексного підходу до досліджень, застосування сучасних методів теоретичного аналізу та експериментальних методик, співставлення результатів теорії з експериментом, практичної перевірки запропонованих розробок.

**Особистий внесок автора** полягає в науковому керівництві дослідженнями і практичними розробками; постановці задач, виборі об'єктів і методик досліджень, підготовці і проведенні експериментів; аналізі, узагальненні і інтерпретації одержаних результатів, формулюванні практичних рекомендацій.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести глав, загальних висновків, списку літератури з 425 найменувань та трьох додатків. Повний об'єм дисертації складає 433 сторінки і включає 278 сторінок друкованого тексту, 105 рисунків та 33 таблиці.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі змотивован вибір теми дисертації, визначена її наукова актуальність, сформульовані мета роботи, наукова новизна та практична цінність, положення, що виносяться на захист, а також особистий внесок автора.

В першій главі "Роль високих тисків в процесах обробки полімерів" виконан літературний огляд по даній проблемі. Основна увага приділяється схемам напруженого стану з високою гідростатичною компонентою тензору напружень: ізостатичній обробці та твердофазній екструзії.

В першому розділі глави систематизовано дані про поведінку стисливості; в'язко-пружних, теплофізичних, діелектричних, механічних властивостей; дифузію низькомолекулярних речовин для полімерів різної будови. Показано, що характер дії всебічного тиску на перелічені властивості залежить від типу полімеру, його фізичного стану та умов експерименту.

В другому розділі розглянуто релаксаційні та фазові переходи в твердому стані, кристалізацію та плавлення, відпал під тиском. Обговорюються особливості структурних перебудов, викликаних високим тиском, та їх роль в зміні властивостей. Звертається увага, що, на відміну від аморфно-кристалічних полімерів, робіт, присвячених впливу ізостатичної обробки на лінійні аморфні полімери, а тим більш, сітчасті, дуже мало. В той же час для останніх можна чекати нових ефектів від гідростатичної обробки, оскільки хімічні реакції, внаслідок яких утворюються сітчасті полімери, супроводжуються жорсткою фіксацією просторової структури.

В третьому розділі дана стисла характеристика способів переробки, в яких використовується сумісна дія високого тиску і зсувних напружень. Детально розглянуто стан досліджень в галузі твердофазної екструзії, встановлено основні закономірності в змінах морфології та фізико-механічних характеристик полімерів, викликаних таким способом переробки. Показано, що основний масив даних стосується гнучколанцюгових аморфно-кристалічних полімерів, передусім, поліетилену. В разі аморфних полімерів подібної інформації набагато менше. Для жорстколанцюгових полімерів, сумішей полімерів, полімерів з сітчастою будовою вона практично відсутня. Внаслідок проведеного аналізу

літературних даних визначено задачі дисертаційної роботи.

**В другій главі** “Характеристика об’єктів і методів дослідження” приведено інформацію про використані матеріали з обґрунтуванням їх вибору, способи одержання експериментальних зразків і методи їх вивчення.

Об’єктами досліджень служили як полімери промислового виробництва, так і отримані лабораторним синтезом: епоксидні полімери (понад 10 різних композицій), системи ВПС послідовного і одночасного отвердіння, суміші поліетилен низької густини – поліпропілен (ПЕНГ–ПП), полістирол, полікарбонат, АБС-пластик, поліарилат, фторполімери, ароматичні полікетони, поліетилен різних марок, полімеризаційно наповнені композиції на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМРЕ).

Структурну модифікацію полімерів здійснювали з використанням методів ізостатичної обробки, гідростатичної і плунжерної екструзії, роздачі трубчастої заготовки. Експерименти включали вивчення кінетики реакцій, структури та фізико-механічних властивостей полімерів, а також спеціальні технологічні дослідження і здійснювались на стандартному або оригінальному обладнанні з застосуванням методик виміру питомого об’ємного електричного опору, ротаційної віскозиметрії, титрування реакційних груп, ЯМР, ДСК, термомеханічного аналізу, механічної та діелектричної релаксації, гель-хроматографії, оптичної та електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, механічних випробувань та ін.

**В третій главі** “Ізостатична обробка олігомерів і полімерів” розглянуто вплив високого гідростатичного тиску на поведінку епоксидних олігомерів і полімерів на їх основі, а також епоксидно-алілових систем типу ВПС послідовного отвердіння. За епоксидні композиції (ЕК) вибрано такі, що відрізняються механізмом структуроутворення, а внаслідок отвердіння дозволяють одержувати епоксидні полімери (ЕП) з різною молекулярною будовою і топологією сіток. Як приклад застосування гідростатичного тиску в процесах твердофазної переробки, розглянуто одержання низькопористих заготовок з порошків фторполімерів, що є напівфабрикатами при виготовленні виробів за методом вільного спікання.

Вивчення кінетики отвердіння ЕК в умовах всебічного тиску ( $P$ ), яке проводилось вимірюванням питомого об’ємного електричного опору ( $\rho_v$ ), показало, що з ростом  $P$  в інтервалі 0.1...250МПа відбувається підви-

шення  $\rho_v$ , але вплив тиску на залежності  $\rho_v(t)$  для різних ЕК неоднаковий (рис.1). З даних вимірювання  $\rho_v$  розраховано значення ступеня перетворення ( $\alpha$ ) досліджених ЕК. Встановлено, що при  $\alpha$ , відповідаючих кінетичній області хімічної реакції, досягається задовільний опис вивчаємих процесів рівнянням першого порядку.

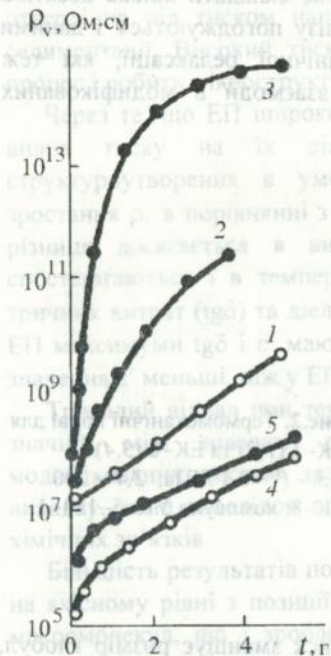


Рис.1. Залежності питомого об'ємного електричного опору від часу отвердіння для ЕК-1 (1-3) та ЕК-2 (4,5): 1,4 -  $P = 0.1$  МПа; 2,5 - 100; 3 - 250.

ЕК-1: ЕД-20+Е-181+УП-0633М;  
ЕК-2: ЕД-20+Е-181+УП-605/ЗР

високоеластичності (рис.2), що вказує на посилення міжмолекулярної взаємодії. Найбільш істотний вплив тиску має місце в разі ЕП з великими вузлами чи довгими ланцюжками між вузлами. Цей факт свідчить про те,

Дія тиску не відбивається на формально-кінетичному описі досліджуваних процесів. Для переважної більшості досліджених ЕК накладання тиску сприяє прискоренню реакції, яке при 250МПа може досягати майже порядку. Розраховано об'ємні ефекти активації ( $\Delta V_0^\ddagger$ ) досліджених процесів поліприсаднання. Показано, що відхилення складу ЕК від стехіометрії викликає кількісні зміни в поведінці констант швидкості реакцій і  $\Delta V_0^\ddagger$ , але в цілому характер впливу  $P$  на кінетику отвердіння зберігається.

Оскільки різниця в кінетиці структуроутворення при 0.1МПа і високих тисках для вибраних ЕК має тільки кількісний характер, можна припустити відсутність помітного впливу використаного діапазону тисків на механізм отвердіння і, як наслідок, на молекулярний рівень структурної організації ЕП.

Дія тиску на топологічну та мікроструктуру ЕП більш істотна. За даними термомеханічного аналізу отвердіння під тиском підвищує температуру склування ( $T_c$ ) і зменшує деформуємість полімерів в області

що тиск діє на  $T_c$  переважно через упаковку вузлів. Для всіх досліджених ЕП отвердіння в умовах всебічного стиснення сприяє підвищенню ефективної концентрації вузлів полімерної сітки ( $\nu_c$ ). При відхиленні від стехіометрії максимальний приріст  $\nu_c$ , зумовлений тиском, спостерігається при недоліку зшиваючого агенту і може складати кілька десятків відсотків. Результати термомеханічного аналізу погоджуються з даними імпульсного ЯМР, ДСК, динамічної механічної релаксації, які теж свідчать про посилення міжмолекулярної взаємодії в модифікованих тиском полімерах.

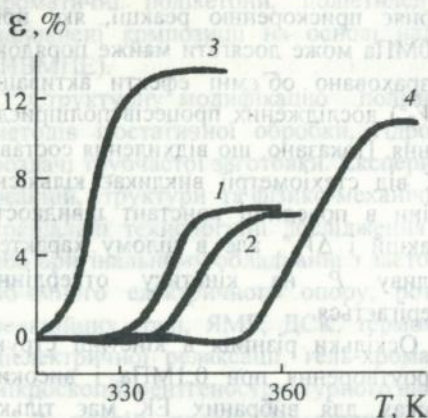


Рис.2. Термомеханічні криві для ЕК-1 (1,2) та ЕК-8 (3,4). 1,3 –  $P = 0.1$  МПа; 2,4 – 200. ЕК-8: компаунд УП-5-184-1.

Згідно з даними оптичної мікроскопії, тиск зменшує розмір глобул, товщину розділяючих їх меж, робить структуру більш однорідною. Спостерігаєма картина, мабуть, зумовлена зміною в характері хімічної реакції, викликаною тиском. Внаслідок прискорення процесів структуроутворення формується більше число центрів з прореагуваними реакційноздатними групами, що складають основу для подальшого формування гетерогенної морфології ЕП.

Зміни, викликані тиском в структурі ЕП, позначаються на фізико-механічних характеристиках. Зростає густина ( $\rho$ ), що зв'язано з рядом причин і, передусім, з тим, що тиск перешкоджає утворенню макроскопічних дефектів (пор, тріщин) і сприяє зменшенню вільного об'єму за рахунок кращої упаковки полімеру. Її приріст складає до 1%. Підвищуються деформаційно-міцнісні характеристики, особливо при

недоліку твердника. Більш високі механічні властивості модифікованих полімерів пояснюються підсиленням міжмолекулярної взаємодії, зменшенням дефектності структури і структурної неоднорідності. Показано, що перспективним в плані поліпшення механічних властивостей є отвердіння під тиском наповнених композицій, зокрема, схильних до седиментації. Високий тиск, підвищуючи в'язкість ЕК, пригнічує цей процес і робить мікроструктуру композиту більш гомогенною.

Через те, що ЕП широко використовуються як діелектрики, вивчено вплив тиску на їх діелектричні параметри. Встановлено, що структуроутворення в умовах всебічного стиснення приводить до зростання  $\rho_v$  в порівнянні з контрольними зразками, причому найбільша різниця досягається в високоеластичному стані. Характерні зміни спостерігаються і в температурних залежностях тангенсу кута діелектричних витрат ( $\text{tg}\delta$ ) та діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ). У модифікованих ЕП максимуми  $\text{tg}\delta$  і  $\epsilon'$  мають місце при більш високих температурах, а значення  $\epsilon'$  менші, ніж у ЕП, одержаних в звичайних умовах.

Тривалий відпал при температурах, перевищуючих  $T_c$ , як правило, в значній мірі нівелює різницю у властивостях контрольних і модифікованих тиском зразків ЕП. Вона залишається лише в тому випадку, коли внаслідок дії тиску досягаються зміни в топології сітки хімічних зв'язків.

Більшість результатів по дії тиску на властивості ЕП можна з'ясувати на якісному рівні з позиції внесків хімічних та фізичних вузлів в сітку макромолекул, що і зроблено в дисертації. Разом з цим застосування кластерної моделі структури аморфних полімерів [1] дозволило одержати ряд кількісних співвідношень структура–властивість і зрозуміти поведінку деяких механічних характеристик, яку важко пояснити з точки зору традиційних уявлень.

Згідно з моделю [1], структура аморфних полімерів складається з областей локального порядку (кластерів), оточених нещільнопакованою матрицею. Експериментальним підтвердженням структурної неоднорідності ЕП, яка може бути інтерпретована в межах названої моделі, з'явилися вперше одержані результати вивчення форми ширококутного рентгенівського гало, виконаного з застосуванням ЕОМ. Встановлено, що найкращий опис форми гало досягається в припущенні існування двох його компонент, одна з яких зв'язана з кластерами, друга – з нещільнопакованою матрицею. Розрахунки значень характерних міжмолекулярних

відстаней, зроблені по параметрам компонент гало, показали, що знайдені величини знаходяться в розумній згоді з загальноприйнятими розмірами.

Дію високого гідростатичного тиску на полімер-полімерні системи типу ВПС розглянуто на прикладі епоксидноалілових композицій, які являють новий клас епоксидадгезивів. Перевага процесу послідовного отвердіння віддана тому, що в цьому випадку високий тиск можна використовувати на стадії синтезу предполімеру, а остаточне отвердіння проводити при атмосферному тисці. Це значно розширює спектр практичного застосування кінцевого продукту реакції.

Дослідження реокінетики процесу формування предполімеру показало, що підвищення тиску в інтервалі 0.1...200 МПа сприяє утворенню сітчастого продукту, під впливом високого тиску зростає ступінь його полімеризації і в'язкість. Зміни, викликаемі тиском в структурі і властивостях предполімеру, успадковуються при остаточному отвердінні композиції і приводять до структурної модифікації епоксидноалілового полімеру. Внаслідок цього підвищуються значення  $v_c$ ,  $T_c$ , зменшуються інтервал склування ( $\Delta T_c$ ), стрибок теплоємності ( $\Delta C_p$ ), інтенсивність малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР). Поведінка  $\Delta T_c$ ,  $\Delta C_p$  та дані МКРР свідчать про те, що тиск сприяє гомогенізації структури полімерних композицій. Цей ефект може визиватись кращим проникненням епоксидного олігомеру в алілову сітку і формуванням менш дефектної алілової сітки. Як наслідок – підвищення сумісності сіток. З цим висновком погоджуються і дані вимірів мікротвердості ( $H_n$ ). Встановлений ефект може бути використан для поліпшення відповідних характеристик клеїв, зокрема, для оптики.

В більшості вивчених ЕП процес отвердіння проходить по механізму поліконденсації. З точки зору хімічної кінетики процес синтезу високомолекулярних епоксидних смол, одержуємих методом сплавлення, теж поліконденсаційний процес. В зв'язку з цим було розглянуто вплив тиску на кінетику синтезу і фракційний склад цих сполук, що зроблено при сплавленні епоксидіанової смоли ЕД-22Ф з 4,4'-діфенілолпропаном.

Встановлено, що тиск прискорює процес синтезу, приводить до зростання частки високомолекулярних фракцій і підвищення ступеня поліконденсації ( $n$ ), що особливо помітно для олігомерів з  $n \geq 7$  (табл. 1). В той же час полідисперсність змінюється слабо.

## Змінення фракційного складу епоксидних смол в процесі синтезу

Час (г)	Вміст фракції (%) при ступеню поліконденсації, $n$							
	0	1	2	3	4-6	7-9	10-13	$\geq 14$
1.00	17.9	19.0	19.6	14.9	23.9	4.1	0.6	Відсутня
	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	Відсутня
	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	Відсутня
	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	Відсутня
	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	Відсутня
	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	Відсутня
	7.3	5.1	13.3	22.2	24.4	16.3	8.3	3.1

В чисельнику – значення, одержані для контрольних зразків, в знаменнику – для синтезованих при  $P = 100$  МПа.

Відомо, що в випадку реакцій розглядуемого типу дуже важливо вміти управляти селективністю процесу. Її оцінювали як відношення констант швидкостей побічної та основної реакцій, використовуючи підхід, заснований на каскадній теорії процесів розгалуження. Розрахунки, виконані по експериментальним даним, дозволили встановити, що підвищення тиску з 0.1 до 100 МПа поліпшує селективність в чотири рази. Таким чином, синтез в умовах всебічного тиску відкриває нові резерви для управління структурою і властивостями розглянутих сполук.

Одним з відомих способів переробки полімерів є пресування з наступним вільним спіканням. При цьому для одержання якісної продукції необхідно мати заготовки з максимально високою густиною і рівномірним розподілом її по перерізу, чого важко добитись при пресуванні довгомірних виробів. Використання в традиційній схемі ізостатичної обробки вирішує цю проблему. На прикладі ряду фторполімерів розглянуто роль попереднього компактування, встановлено раціональні режими ізостатичної обробки, вирішено питання гідроізоляції, що створило основу нової технології.

Для розрахунку необхідних технологічних параметрів запропоновано

математичну модель процесу обробки тиском порошків полімерів. Вона розглядає процес ущільнення полімерних зразків як двостадійний. Перша стадія зв'язана з відносним зміщенням і розворотом окремих порошків. Друга – з великими пружними деформаціями порошків, які заповнюють внаслідок цього існуючий вільний простір.

Отримана в межах моделі умова пластичності має вигляд:

$$f = \frac{P^2}{\Psi(\bar{\rho})} + \frac{\tau^2}{\Phi(\bar{\rho})} - \bar{\rho}(K_0 + \alpha P)^2 = 0, \quad (1)$$

де  $\tau$  – величина, пропорційна другому інваріанту тензору напружень,  $\bar{\rho}$  – відносна густина,  $K_0$  – коефіцієнт зчеплення порошків,  $\alpha$  – коефіцієнт внутрішнього тертя.

Умова (1) дозволяє одержувати залежності густина–тиск для різних методів обробки полімерних порошків тиском, а в разі використання лише гідростатичного тиску, тобто при  $\tau = 0$ , вона перетворюється в

$$P = \frac{K_0 \sqrt{\bar{\rho}}}{\sqrt{\Psi(\bar{\rho})} - \alpha \sqrt{\bar{\rho}}}. \quad (2)$$

Порівняння розрахованих по формулі (2) і експериментальних залежностей  $\bar{\rho}(P)$  для фторполімерів показало, що запропонована модель адекватно описує процес гідростатичного пресування.

**Четверта глава** “Твердофазна екструзія полімерів, полімерних сумішей і наповнених полімерних композицій” присвячена питанням структурної модифікації полімерних матеріалів, для яких дія названого способу переробки практично не досліджена. Усі одержані експериментальні результати віднесено до розділів, що включають екструзію монолітної або порошкової заготовки. В третьому розділі розглянуто математичну модель процесу твердофазної екструзії.

В разі застосування монолітних заготовок головним чином використовували гідростатичну екструзію, яку відрізняють найбільш сприятливі умови пластичного формоутворення. Встановлено, що гідроекструзія жорстколанцюгових аморфних полімерів (поліефіркетони марок ПАЕКН і ПАЕКФ) помітно підвищує їх деформаційно-міцнісні

характеристики лише при деформуванні в області  $T_c$ . Найбільший приріст властивостей спостерігається для ПАЕКН. Він викликаний структурним переходом від аморфної до аморфно-кристалічної будови, що виникає під час екструзії.

З результатами механічних випробувань добре корелюють дані досліджень релаксаційних характеристик. Для кількісного опису кінетики релаксаційних процесів виконано апроксимацію експериментальних залежностей за допомогою нових ядер релаксації, запропонованих в [2]. Аналіз параметрів згаданих ядер дозволив встановити, що в більшості випадків процес релаксації напруження контролюється кінетикою взаємодії релаксаторів. В екструдатах кількість релаксаторів і швидкість їх взаємодії вище в порівнянні з недеформованим матеріалом. Найбільш високі значення рівноважних напружень мають зразки ПАЕКН з аморфно-кристалічною структурою.

Гідростатичну екструзію сітчастих полімерів здійснювали з використанням ЕП, щільність полімерної сітки яких змінювалась в межах  $\nu_c = 4 \dots 9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Встановлено, що граничний ступінь витяжки ( $\lambda$ ), який дозволяє одержувати зразки без пошкоджень, визначається величиною  $\nu_c$  та гнучкістю міжвузлових ланцюгів. При великих  $\nu_c$  та малорухливих міжвузлових ланцюгах він найнижчий.

Найбільш детальне вивчення поведінки екструдатів ЕП було зроблено для густосітчастого полімеру ( $\nu_c = 9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). З використанням методу імпульсного ЯМР досліджено зміни на топологічному рівні структурної організації. Показано, що при гідроекструзії змінюється головним чином молекулярна рухливість більш рухливих фрагментів структури. Зменшення часу ядерної магнітної поперечної релаксації для такої кінетичної фази ( $T_{2b}$ ), що має місце при  $\lambda \approx 1.2$ , віднесено до протікання орієнтаційних процесів. В цьому випадку частка більш рухливих фрагментів переходить в менш рухливу кінетичну фазу, що проявляється в зростанні населеності малорухливої фази ( $P_c$ ). При більших  $\lambda$  спостерігається підвищення  $T_{2b}$  і падіння  $P_c$ , яке свідчить про перевагу процесів розупорядкування над орієнтаційними. Разом з цим істотне зниження температури "ядерного" склування свідчить на користь того, що процеси розупорядкування супроводжуються механодеструкцією сітки, в першу чергу три- і тетрафункціональних вузлів.

С даними ЯМР добре погоджуються результати термомеханічного аналізу, які вказують на зниження  $T_c$  і модуля пружності в високо-

математичну модель процесу обробки тиском порошків полімерів. Вони еластичному стані у деформованих з  $\lambda = 1.5 \dots 1.8$  зразків ЕП. Відзначений ефект є наслідком виявлення ефекту пам'яті форми, що реалізується при нагріві орієнтованих полімерів.

Морфологія недеформованих ЕП, яка виявляється на оптичному рівні, уявляє собою глобули розміром 10...20 мкм. Останні, в свою чергу, складаються з більш дрібних елементів. Гідроекструзія здрібнює рельєф, що спостерігається на протравленій поверхні зразків, вигинає, змакає і закручує структурні елементи, а при достатньо великих  $\lambda$  формує вихрову структуру.

Згідно з даними механічних випробувань, модуль пружності ( $E$ ) при розтягненні інтенсивно зростає, при стисненні – зменшується. Границя плинності ( $\sigma_n$ ) і напруження руйнування ( $\sigma_p$ ) при розтягненні змінюються симбатно, проходячи через максимум біля  $\lambda=1.3$ . Такий же характер має залежність  $\rho(\lambda)$ . В випадку стиснення  $\sigma_n$  досягає мінімальних, а  $\sigma_p$  – максимальних значень поблизу цих  $\lambda$ .  $H_\mu$  монотонно зменшується при підвищенні  $\lambda$  (рис.3).

$H_\mu$ , МПа

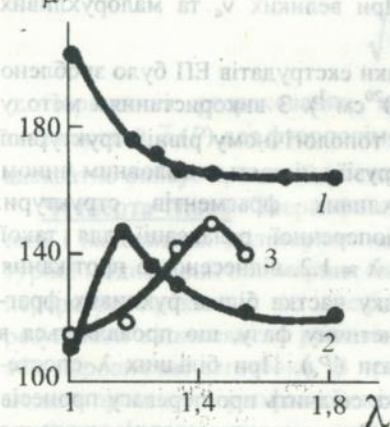


Рис.3. Залежності мікротвердості від ступеня витяжки для ЕК-11(1) та ЕК-8 (2,3) при деформації в скловидному (1,2) і високоеластичному (3) станах. ЕК-11: ЕД-16+ІМТГФА+УП-606/2

Досліджені зразки при розтягненні руйнуються квазікрихко. Деформація гідроекструзією не приводить до зміни механізму руйнування. Поверхні розривів екструдатів схожі з поверхнями розривів контрольних зразків і відрізняються тільки розмірами дзеркальної і шорсткуватої

зон.

Одержані дані вказують на те, що деформація під високим тиском сприяє залікуванню мікропор, які утворюються на стадії отвердіння ЕП, а орієнтація полімерних міжвузлових ланцюгів в напрямку дії сили приводить до більшого упорядкування структури в порівнянні з початковою. Одночасно з ростом  $\lambda$  здійснюється розпушення матеріалу, що, в свою чергу, приводить до зниження густини. При невеликих  $\lambda$  превалюють процеси орієнтації, які, мабуть, здійснюються шляхом повороту елементів сітки. Вони є причиною появи в полімері внутрішніх мікронапружень, що впливають на характер наступної деформації зразків при механічних випробуваннях. Внаслідок дії цих мікронапружень спостерігається ефект, відомий для металів як ефект Баушингера: зменшення  $\sigma_n$  при випробуваннях на стиснення в екструдованих ЕП в порівнянні з контрольними зв'язано зі збігом по знаку мікронапружень, що є в екструдаті, і зовнішніх напружень. Цією ж причиною обумовлена різниця в поведінці  $E$  в залежності від схеми деформування.

Вивчення релаксаційних властивостей ЕП показало, що з ростом  $\lambda$  має місце значне підвищення молекулярної рухливості, викликаної розпушенням матеріалу і частковою деструкцією сітки. Залучення для опису кінетики процесів нових ядер релаксації [2] дозволило встановити, що в деформованих зразках процес релаксації напруження рівномірно визначається як кінетикою взаємодії релаксаторів, так і кінетикою дифузії нерелаксаторів. Деформація знижує кількість неоднорідностей.

В разі гідроекструзії ЕП з меншою щільністю сітки ( $\nu_c = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) процеси її руйнування практично не проявляються в дослідженому інтервалі  $\lambda$  в поведінці макроскопічних характеристик, що мають інтегральний характер. В той же час використання такого локального методу, як вимірювання  $H_\mu$ , дозволяє виявити деструкцію сітки вже при малих значеннях  $\lambda$ . Немонотонне зміння  $H_\mu$  (рис.3) ілюструє конкуренцію процесів орієнтаційного зміцнення і знеміцнення, обумовленого розпушенням сітки. На користь цього висновку свідчить той факт, що максимум  $H_\mu$  ЕП, деформованого в умовах, більш сприятливих для орієнтації міжвузлових фрагментів (екструзія в високоеластичному стані), знаходиться при більших  $\lambda$  (рис.3).

Добре погоджуються з приведеними результатами дані досліджень процесу гідроекструзії і властивостей екструдатів ВПС на основі

поліуретану (ПУ) і поліефіракрилату (ПЕА). Вони свідчать про те, що механічні характеристики екструдованих полімерів в значній мірі визначаються співвідношенням еластичної і жорсткої складових. Встановлено, що орієнтаційному зміцненню піддається головним чином еластична складова (ПУ), причому ефект зміцнення має місце тільки в випадку ВПС, коли жорстка сітка перешкоджає релаксації напружених ланцюгів ПУ, створюючи стопори в вигляді макромолекулярних зачеплень. При невеликій кількості ПЕА деформаційне зміцнення, обумовлене екструзією, незначне, оскільки щільність таких зачеплень невелика і еластична складова легко релаксує. З підвищенням концентрації ПЕА ступінь орієнтаційного зміцнення зростає, але вже при 30% ПЕА починають виявлятися процеси руйнування, які погіршують властивості, зокрема, знижують  $H_u$ . При цьому руйнуванню піддаються як еластичні, так і жорсткі ланцюги.

Суміші ПЕНГ-ПП завдяки їх великим потенційним можливостям в плані регулювання різноманітних властивостей належать до одних з найбільш інтенсивно вивчаємих полімерних систем. Однак із-за слабкої міжфазної взаємодії компонентів досягнення значних ступенів витяжки для них зв'язано з великими труднощами. Експерименти по гідроекструзії показали, що цим методом можна отримувати якісні зразки орієнтованих сумішей навіть з порівняними концентраціями ПЕНГ і ПП. Поведінка механічних властивостей деформованих сумішей корелює з такою окремих компонентів і залежить від схеми випробувань. Для пояснення неоднакового характеру залежностей  $E(\lambda)$ ,  $\sigma_u(\lambda)$  при використаних схемах випробувань запропоновано механізм, заснований на існуючих уявленнях про еволюцію структури поліолефінів при гідроекструзії.

В другому розділі четвертої глави приведено експериментальні дані, одержані при використанні запропонованого автором нового способу твердофазної переробки полімерів – плунжерної екструзії полімерної порошкової заготовки. Він заснований на сполученні процесів монолітизації та орієнтаційної витяжки і включає компактування порошкової заготовки, вільний нагрів заготовки, твердофазну екструзію заготовки в підігрітому контейнері високого тиску. Найбільш ефективно використання цього способу для полімерних матеріалів з високою в'язкістю розплаву, коли традиційно застосовуються такі низькопродуктивні і енергоємні методи, як гаряче пресування чи спікання.

Досліджено особливості реалізації способу для аморфних і аморфно-

кристалічних полімерів та наповнених полімерних композицій. Встановлено, що для одержання якісних виробів в разі полімерів або композитів, які кристалізуються, вільний нагрів можна виконувати до  $T = 0.94...0.98$  від температури плавлення ( $T_{пл}$ ). При цій же температурі треба проводити екструзію матеріалу. В випадку аморфних полімерів вільний нагрів слід здійснювати тільки до  $T \leq T_c$ , а подальше підвищення  $T$  до температури екструзії (0.95...0.98 температури переходу в в'язко-плинний стан) необхідно робити в контейнері високого тиску. Отже полімери та полімерні композити з аморфно-кристалічною будовою дозволяють реалізувати більш продуктивний процес, якому можна придати квазібезперервний характер: кожна подальша заготовка виштовхує прес-залишок попередньої.

Встановлено, що у аморфно-кристалічних полімерів (НВМПЕ, полієфіркетон марки ПКІТ) екструзія підвищує  $E$ ,  $\sigma_p$  і зменшує деформацію руйнування ( $\epsilon_p$ ) при випробуваннях на стиснення. В випадку аморфного полімеру (поліарилат ДФ-10)  $E$  майже не змінюється, а  $\sigma_p$  і  $\epsilon_p$  значно зростають (табл.2). Дані, одержані для поліарилату, знаходяться в повній згоді з існуючими уявленнями, за якими орієнтаційна витяжка аморфних полімерів при  $T > T_c$  (за винятком  $\lambda$ , що відповідають граничній молекулярній орієнтації ланцюгів) слабо позначається на величині  $E$ , але проявляється в підвищенні  $\sigma_p$  і  $\epsilon_p$ . В свою чергу, результати механічних випробувань екструдатів НВМПЕ також відповідають відомим закономірностям, що встановлені для гнучколанцюгових полімерів, які кристалізуються: зріст  $E$  випереджає підвищення міцнісних показників.

Оскільки умови процесів плунжерної екструзії порошкової заготовки принципово відрізняються від традиційних варіантів твердофазної витяжки, динаміку формування орієнтованої структури в екструдатах розглянуто детально. Зокрема, для НВМПЕ з даних рентгеноструктурного аналізу і вимірів густини встановлено, що характер еволюції його структурних компонент в процесі екструзії порошкової заготовки добре описується в межах трикомпонентної моделі структури аморфно-кристалічного полімеру, яка припускає наявність, крім кристалічної і аморфної фаз, міжфазних областей. Підвищення  $\lambda$  приводить до зростання ступеня кристалічності і супроводжується зменшенням об'єму міжфазних областей.

Таблиця 2

## Механічні властивості екструдатів полімерів і наповнених композицій

Полімерний матеріал	$\lambda$	$E \cdot 10^{-3}$	$\sigma_p$	$\epsilon_p, \%$
		МПа		
ДФ-10	1	1,5	81	37
	3	1,5	130	44
	4	1,5	120	40
	5	1,5	140	40
	6	1,5	175	58
	7	1,6	180	50
НВМПЕ	1	0,6	28	9,7
	3	0,7	32	11,7
	4	0,8	30	11,0
	5	1,1	30	10,0
	6	1,2	34	10,6
НВМПЕ – 28 % каоліну	1	0,7	31	10,0
	2	0,6	28	11,8
	3	0,7	31	10,0
	4	0,8	41	10,3
	5	0,9	40	9,2
	6	1,3	43	7,1
	7	1,5	47	7,0
НВМПЕ – 45 % каоліну	1	0,8	33	15,0
	3	0,9	38	6,7
	5	1,1	44	6,2
	6	1,3	49	6,0
	7	1,3	45	5,5
	9	1,3	47	5,2
НВМПЕ – 54 % Al	1	0,7	26	8,1
	3	0,8	37	7,4
	5	1,2	41	5,3
	6	1,1	40	5,4
	7	1,1	38	4,8
	9	0,9	34	6,1
НВМПЕ – 51 % Al(OH) <sub>3</sub>	1	0,7	14	4,5
	3	0,8	19	3,0
	4	0,9	22	3,5
	5	0,8	17	3,0
	6	0,8	16	2,5
	7	0,4	13	4,9

В випадку НВМПЕ і композицій для  $\lambda = 1$  замість  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  приведено значення  $\sigma_n$ ,  $\epsilon_n$ .

Більш інтенсивний, ніж лінійний, зріст  $E(\lambda)$ , характерний для екструдатів НВМПЕ, свідчить про те, що цей тип залежності відповідає відомій моделі [3], яка описує розподіл напружень в орієнтованих аморфно-кристалічних полімерах. Вона припускає повну незалежність прохідних ланцюгів і кристалічних блоків, де внутрішні частини кристалів чергуються з аморфними шарами без прохідних ланцюгів. Згідно з моделлю, розраховано об'ємну частку полімеру, зайняту прохідними ланцюгами. Показано, що між нею і часткою міжфазних областей, закриталізованих під час екструзії, має місце лінійна кореляція, яка проходить через початок координат.

Вивчення властивостей екструдованих полімерних композицій, одержаних на основі НВМПЕ за методом полімеризаційного наповнення, показало, що їх поведінка відрізняється від поведінки НВМПЕ. В табл.2 відображені характеристики деяких композицій, одержані при випробуваннях на стиснення. Для більшості композицій залежності  $E(\lambda)$  та  $\sigma_p(\lambda)$  проходять через максимум в той час, коли для НВМПЕ або композиції НВМПЕ – 28 мас.% каоліна спостерігається монотонне зростання цих параметрів. Вимірювання  $\rho$  свідчать про те, що для НВМПЕ і його композицій з каоліном не має помітних змін в густині. Для інших композицій спостерігається зниження  $\rho$  з ростом  $\lambda$ .

Розрахунки ступеня молекулярної витяжки ( $\lambda_m$ ), що відображує реальну деформацію макромолекул в орієнтованих полімерах, по даним термічної усадки показали, що для НВМПЕ  $\lambda_m < \lambda$ , а для композицій НВМПЕ–А1, НВМПЕ–А1(ОН)<sub>3</sub>,  $\lambda_m > \lambda$ . Цей результат можна пояснити тим, що при великих  $\lambda$  відбувається руйнування макромолекул полімеру на межі полімер–наповнювач. Воно знижує ефективну густину сітки макромолекулярних зачеплень і сприяє підвищенню  $\lambda_m$ . З іншого боку, з ростом  $\lambda$  з-за розпушення міжфазних меж зростає частка вільних порожнин (про це свідчить і зниження  $\rho$ ), що приводить до зменшення  $E$ .

Зниження адгезійної міцності в системі полімер–наповнювач приводить і до зменшення  $\sigma_p$  при великих  $\lambda$ . При цьому спостерігається підвищення  $\varepsilon_p$  (табл.2), що також відрізняє поведінку екструдатів наповнених композицій від НВМПЕ, коли з ростом  $\lambda$  має місце падіння  $\varepsilon_p$  з-за вичерпання рухливості молекулярних ланцюгів.

Зроблений висновок підтверджується результатами вивчення поверхні руйнування. Наприклад, для системи НВМПЕ–А1 при малих  $\lambda$  рельєф

поверхні руйнування гомогенний, що свідчить на користь доброї адгезії між НВМПЕ і наповнювачем. В випадку  $\lambda \geq 7$  можна бачити неоднорідність рельєфу, визвану втратою адгезії на межі полімер-наповнювач і, як наслідок, руйнуванням матеріалу по цій межі.

Встановлено, що характер і величина спостережуваних змін фізико-механічних властивостей наповнених композицій при їх переробці методом плунжерної екструзії порошкової заготовки залежать від типу і концентрації наповнювача. В випадку анізотропних по формі частинок (каолін) між ними і полімером виникає сильна міжфазна взаємодія, яка проявляється в частково когезійному механізмі руйнування. В той же час для системи НВМПЕ- $\text{Al}(\text{OH})_3$  (сферичні частинки) із-за слабкої взаємодії на межі розподілу полімер-наповнювач при великих  $\lambda$  реалізується повністю адгезійний механізм руйнування. З ростом концентрації наповнювача умови для створення доброго адгезійного контакту погіршуються. Це приводить до виподження залежностей деформаційно-міцнісних параметрів від  $\lambda$  (НВМПЕ-каолін) або зміщення відповідних максимумів в бік менших  $\lambda$  (НВМПЕ- $\text{Al}$ ).

Технологічні дослідження розглядуемого процесу дозволили встановити його раціональні режими, визначити оптимальну форму деформуючого інструмента, залежність силових параметрів від форми перерізу пруткових виробів (круг, квадрат, прямокутник тощо). Таким чином, сукупність одержаних результатів склала основу нової технології твердофазної переробки полімерних матеріалів.

Одержаний в роботі масив експериментальних даних свідчить про те, що поведінка механічних властивостей екструдованих полімерних композицій корелює із змінням їх густини. В зв'язку з цим розглянуто співвідношення між  $\rho$  і параметрами процесу екструзії, зокрема,  $\lambda$ , що зроблено в межах запропонованої математичної моделі.

В основу моделі покладено критерій плинності твердого тіла з дефектами типу мікропорожнин, що дозволяє урахувати як утворення, так і залікування вказаних дефектів при деформації в умовах високих стиснюючих напружень, характерних для екструзії.

Встановлено, що співвідношення для визначення пористості

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$
, де  $\rho_0$ ,  $\rho$  – відповідно густина бездефектного і дефектного матеріалу, має вигляд:

$$\theta = 3.2\alpha \left\{ \Phi \left[ \sqrt{2} \left( 1 + \frac{3}{2} \ln \lambda \right) \right] - \Phi(\sqrt{2}) \right\}. \quad (3)$$

Тут  $\Phi$  – функція розподілу,  $\alpha$  – коефіцієнт внутрішнього тертя, який визначає інтенсивність утворення мікропорожнин при деформації безпористого композиту. В випадку розглянутих наповнених композицій  $\alpha$  характеризує пару полімер–наповнювач, тобто є кількісною мірою міцності зв'язку між цими компонентами і здатності їх до узгодженої необратної деформації.

Зіставлення розрахованих і одержаних з експериментів значень  $\theta$  дозволило зробити висновок про задовільний опис процесу твердофазної екструзії розробленою моделлю. Означена модель може бути використана для прогнозування дефектності матеріалу і при інших схемах переробки, що включають високі тиски.

**В п'ятій главі** “Твердофазне формування як метод одержання виробів, відновлюючих форму при нагріванні” викладаються результати вивчення особливостей вияву ефекту термоусадки (пам'яті форми) в блочних зразках полімерів різної будови, приведені нові способи реалізації цього ефекту і приклади практичного застосування.

Закономірності вияву ефекту термоусадки в екструдатах аморфно-кристалічних полімерів розглянуто на прикладі ПЕНГ, який володіє високими значеннями ступеня усадки. Показано, що характер залежностей цього параметру від температури і ступеня витяжки такий же, як і у плівкових зразків ПЕНГ, але блочні зразки мають більш високу формостійкість. Повного відновлення початкової форми в них не відбувається аж до  $T_{пл}$ . Максимальні значення усадочних напружень ( $\sigma_y$ ) в екструдатах ПЕНГ трохи менші, ніж в плівкових зразках, і складають 2...4МПа. Дослідження структури екструдатів та її зміни в процесі відпалу зразків з вільними і зафіксованими кінцями дозволило встановити механізм перебудови, відповідальної за ефект відновлення форми, ведучу роль в якому відіграють напружені прохідні ланцюги.

Встановлено, що введення до ПЕНГ поліпропілену сприяє підвищенню формостійкості екструдатів, величина якої пропорційна концентрації ПП. Разом з цим підвищуються максимальні значення  $\sigma_y$  і ширина інтервалу усадки. Останнє відбувається за рахунок зміщення

високотемпературної вітки максимуму  $\sigma_y(T)$  в область, перевищуючу  $T_{пл}$  поліетиленової фази, на відміну від орієнтованих зшитих сумішей, у яких при високих температурах права вітка максимуму вироджується в плато. Виявлена різниця в поведінці  $\sigma_y(T)$  зв'язана з тим, що при зшивці утворюється термостійка сітка хімічних вузлів, а в екструдатах незшитих сумішей присутні лише фізичні вузли, нестійкі по відношенню до відпаду. Проте одержаний результат має практичний інтерес, оскільки розширення інтервалу  $\sigma_y$  підвищує функціональні можливості матеріалу.

В разі аморфних полімерів з лінійною будовою (полікарбонат, АБС-пластик) закономірності термоусадки відрізняються від встановлених для аморфно-кристалічних. Насамперед це стосується того факту, що у них усадка починається при  $T < T_c$ , а завершується при  $T \geq T_c$  і супроводжується втратою зразками форми. Температурний інтервал усадки ( $\psi$ ) цих полімерів можна розбити на дві області: область слабого зростання  $\psi$  і область інтенсивного зростання  $\psi$ . Остання відповідає температурам, близьким до  $T_c$ . Відповідно з існуючими уявленнями, інтервал слабого підвищення  $\psi$  зв'язано з виходом з орієнтованого стану ланцюжків, маючих невелику молекулярну масу. Інтенсивному зростанню  $\psi$  відповідає процес втрати орієнтації довгими ланцюжками.

Внаслідок вперше проведених досліджень ефекту пам'яті форми в сітчастих полімерах (ЕП, ВПС на основі ПУ і ПЕА) виявлено, що відновлення початкових розмірів при вільному нагріві екструдатів починається поблизу  $T_c$  і закінчується при  $T \sim T_c$  досягненням 100% результату. В порівнянні з лінійними аморфними полімерами вони мають більш вузький інтервал усадки і здатність зберігати відновлену форму при  $T > T_c$ , що обумовлено наявністю сітки хімічних вузлів, яка перешкоджає переходу в в'язко-плинний стан.

При нагріві екструдатів сітчастих полімерів з зафіксованими кінцями так, як і у полімерів з іншою будовою, спочатку відбувається зріст  $\sigma_y$ , потім падіння (рис.4), яке супроводжується руйнуванням зразків поблизу затискачів. Максимальні значення  $\sigma_y$  підвищуються з підвищенням  $\lambda$  і  $\nu_c$ . В випадку екструдатів ВПС спектри усадки характеризуються наявністю зламів на високотемпературній вітці, що відповідають присутності жорсткої фази (ПЕА). Механізм усадки сітчастих полімерів зв'язано із згортанням міжвузлових ланцюжків, зорієнтованих при витяжці уздовж осі деформації.

З урахуванням особливостей деформування і термічної усадки розглянутих типів полімерів запропоновано способи і розроблено пристрої, в яких використовується ефект пам'яті форми. Їх сукупність розбита на дві групи, що включають елементи з термоусадкою в вигляді прутків або труб. На основі пруткових виробів розроблено заклепкові з'єднання, замкові з'єднання, штир'юва антена.

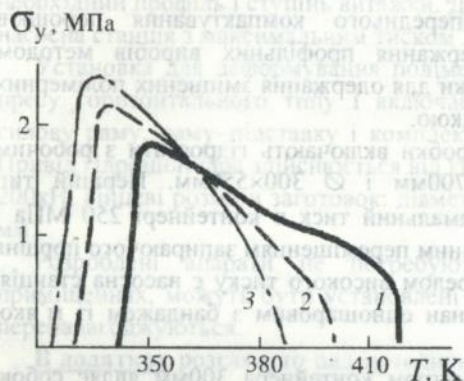


Рис.4. Температурні залежності усадочних напружень для ЕК-8 при  $\lambda = 1.18$  (1); 1.25 (2); 1.33 (3).

Трубочасті вироби стосуються виробів з термореактивних полімерів, зокрема, епоксидних. Спосіб та сполуки, що запропоновано, дозволили одержати муфти з внутрішнім діаметром 20...110 мм і ступенем усадки до 20%. Вивчено роль структурної організації полімеру, масштабного фактору і геометрії муфти на її деформаційно-міцнісні та термоусадочні характеристики. В результаті складено основи технології одержання нового класу виробів з ефектом термоусадки.

Розглянуто застосування запропонованої розробки для з'єднання труб (ремонт газопроводів) з ПЕНГ шляхом виготовлення муфто-клеювого з'єднання. За рахунок відповідного вибору температурно-часових режимів усадки муфти і отвердіння клею на першому етапі відбувається виштовхування лишків клею і утворення тонкого клейового шару. На другому — отвердіння клею. Завдяки високій адгезії муфти до клею, відсутності непроклеїв, мінімально можливої товщини клейового шару та напруженого стану муфти у такого з'єднання досягаються висока міцність і герметичність.

Крім надійності і універсальності, розроблену технологію відрізняють також простота виконання, вибухо- і пожегобезпечність. Вона не

потребує спеціального дорогого обладнання і може бути рекомендована для рішення різноманітних технічних задач.

**В шостій главі** “Апарати високого тиску для структурної модифікації і переробки полімерів” розглянуто конструкції і технічні характеристики обладнання і пристроїв, розроблених і виготовлених для реалізації ряду відповідних технологічних процесів, в тому числі запропонованих в дисертації: апаратів високого тиску для ізостатичної обробки, обладнання для попереднього компактування порошків полімерів, обладнання для одержання профільних виробів методом гідростатичної екструзії, установки для одержання зміцнених полімерних заготовок при деформуванні осадкою.

Апарати для ізостатичної обробки включають гідростати з робочим розміром контейнерів  $\varnothing 100 \times 700$  мм і  $\varnothing 300 \times 550$  мм. Перший тип гідростатів розрахован на максимальний тиск в контейнері 250 МПа і передбачає дві модифікації: з ручним переміщенням запираючого поршня і з гідравлічним приводом. Джерелом високого тиску є насосна станція. Контейнер високого тиску виконан одношаровим з бандажем із м'якої сталі.

Гідростат з внутрішнім діаметром контейнера 300 мм являє собою прес вертикального типу, який складається з верхньої плити з силовим органом і нижньої плити з контейнером, з'єднаних циліндричними колонами. Контейнер високого тиску виконан одношаровим з бандажем із дроту і розрахован на роботу при тисці до 100 МПа. В конструкції гідростату закладено ряд рішень, які дозволяють підвищити його технічні можливості і продуктивність, полегшити умови роботи, знизити матеріалоемність. Зокрема, конструкція пристрою для кріплення штоку і кришки контейнера дозволяє з'єднати в одному органі функції джерела високого тиску і маніпулятора кришки; використання траверси з направляючими дає змогу зміщати кришку контейнера і збільшувати робочий простір над контейнером без збільшення довжини ходу виконавчого органу і т.п.

Обладнання для попереднього компактування являє собою горизонтальний прес з набором прес-форм. Найбільше зусилля пресування – 120 кН, довжина робочого штоку – 850 мм. Набір прес-форм дозволяє одержувати полімерні заготовки діаметром від 60 до 80 мм.

Установка для одержання довгомірних профільних виробів методом

гідростатичної екструзії призначена для одержання зміщеного або термоконтрактуючого дроту з полімерів діаметром 4...8 мм і довжиною до кількох сот метрів. Вона складається з контейнера високого тиску, в якому розміщується шток. На цей шток за допомогою спеціального завантажувального пристрою намотується полімерна заготовка, яка таким чином виявляється розташованою в щілині між штоком і стінкою контейнера. Кінець цієї заготовки заправляється в матрицю, що задає необхідний профіль і ступінь витяжки. Джерелом високого тиску служить насосна станція з максимальним тиском 250 МПа.

Установка для деформування полімерів осадкою виконана в вигляді пресу горизонтального типу і включає силовий орган (гідроциліндр), силову раму, раму-підставку і комплект змінних циліндрів зі штоками. Привід гідроциліндра здійснюється від гідростанції. Зусилля пресування – 200кН, кінцеві розміри заготовок: діаметр 80...150 мм, довжина 550...240 мм.

Розроблені апарати не потребують розміщення в спеціальних приміщеннях, можуть бути установлені без фундаменту, мобільні, легко переналагоджуються.

**В додатку** розглянуто ряд методичних питань і приведено документи, що підтверджують практичне використання розробок автора.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено наукові основи методів структурної модифікації важко перероблюємих в твердому стані полімерних матеріалів (жорстко-ланцюгових та сітчастих полімерів, полімерних сумішей, наповнених композицій), індукційованої високим гідростатичним тиском та деформацією в умовах високого тиску, призначених для одержання виробів з поліпшеним або якісно новим комплексом властивостей.

2. Проведено систематичні дослідження впливу гідростатичного тиску на кінетику процесу отвердіння, структурну організацію і фізико-механічні властивості сітчастих полімерів на прикладі їх характерних представників – епоксидних полімерів. Встановлено, що високий тиск, як правило, інтенсифікує процеси структуроутворення, підвищує ефективну щільність вузлів і поліпшує їх упаковку, посилює міжмолекулярну взаємодію, гомогенізує мікроструктуру. Внаслідок цього зростають густина, теплостійкість, діелектричні та деформаційно-міцнісні

характеристики. Одержані результати проаналізовано в межах кластерної моделі структури аморфних полімерів. З використанням цієї моделі отримано ряд кількісних співвідношень структура–властивість для сітчастих полімерів.

3. Виявлено нові можливості гідростатичного тиску як модифікуючого фактору: підвищення селективності процесу і збільшення виходу високомолекулярних фракцій при синтезі високомолекулярних епоксидних смол за методом сплавлення; підвищення сумісності і ефективної щільності вузлів епоксидноалілових ВПС послідовного отвердіння при використанні тиску під час предполімеризації; підвищення ступеня однорідності структури наповнених сітчастих полімерних композитів за рахунок стримування ефекту седиментації.

4. Виконано теоретичні і експериментальні дослідження процесів обробки тиском порошків ряду фторполімерів, що склало основу нової технології переробки вказаних матеріалів. Вона включає операції попереднього компактування полімерних порошків, ізостатичної обробки та вільного спікання.

5. Показано, що деформація в умовах високого гідростатичного тиску є перспективним методом структурної модифікації сітчастих полімерів і полімер-полімерних систем типу ВПС, сумішей аморфно-кристалічних полімерів, жорстколанцюгових аморфних полімерів. За допомогою метода гідростатичної екструзії у названих об'єктів досягаються достатньо великі ступені орієнтаційної витяжки з безпекою руйнування, що дозволяє в широких межах управляти їх комплексом властивостей.

6. Запропоновано новий спосіб одержання полімерних профільних виробів – плунжерна екструзія порошкової заготовки. Він заснован на сполученні процесів монолітизації порошкової заготовки та її орієнтаційної витяжки і найбільш ефективний для полімерів та полімерних композитів з високою в'язкістю розплаву. Сукупність результатів теоретичних і експериментальних (включаючи технологічні) досліджень можливостей розглядуємого способу, причин і механізмів структурних перебудов, що спостерігаються у модифікованих з його використанням полімерів, склала наукові основи нової технології твердофазної переробки. Порівняно з традиційно застосовуваними її відрізняють висока продуктивність, менша енергоємність, більші функціональні можливості.

7. Вперше реалізовано і досліджено ефект термоусадки для полімерних матеріалів сітчастої будови, в тому числі типу ВПС. Виявлено

основні закономірності поведінки характеристик термоусадки блочних зразків полімерів різних типів (лінійних аморфних, сітчастих, аморфно-кристалічних), орієнтованих методами твердофазної екструзії. Розглянуто механізми формування ефекту термоусадки та їх особливості, що обумовлені відмінностями в структурній організації вказаних типів полімерів.

8. Розроблено технологію одержання термokonтракуючих трубчастих виробів з епоксидних полімерів, яка дозволяє досягати необхідного результату без помітного погіршення міцнісних характеристик матеріалу і може бути реалізована на полімерах, що характеризуються порівняно низькою щільністю вузлів сітки і високою гнучкістю міжвузлових фрагментів.

9. Запропоновано способи та конструкції пристроїв, засновані на застосуванні блочних полімерних виробів з термоусадкою. Ряд з них використано в технологіях виготовлення нероз'ємного з'єднання корпусу і кришки плоского контейнера, призначеного для захисту носія інформації, а також ремонту трубопроводів з металевих і полімерних матеріалів.

10. Результати проведених досліджень склали вихідні дані для проектування апаратів високого тиску, призначених для структурної модифікації полімерів. Розроблено, виготовлено та здано в експлуатацію гідростати з робочим діаметром контейнерів 100 і 300мм; установки для компактування порошків полімерів, гідроекструзії, деформування полімерів осадкою. Створені апарати відрізняються оригінальністю конструкторських рішень і в ряді випадків не мають близьких аналогів за своїми експлуатаційними характеристиками.

## Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. Береснев Б.И., Пактер М.К., Белошенко В.А., Заика В.И. Объемный эффект активации процессов структурирования в полиреакциях эпоксидных полимеров // Докл. АН УССР. Сер.Б. – 1989. – №9. – С.28–31.
2. Белошенко В.А., Пактер М.К., Береснев Б.И., Заика Т.П., Слободина В.Г., Шепель В.М. Свойства эпоксидных полимеров, модифицированных гидростатической обработкой // Механика композитных материалов. – 1990. – №2. – С.195–199.
3. Пактер М.К., Белошенко В.А., Береснев Б.И., Заика Т.П., Абдрахманова Л.А., Безай Н.И. Влияние гидростатической обработки на формирование структурной организации густосетчатых эпоксиполимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1990. – 32, №10. – С.82–85.
4. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Цыганков С.А., Шепель В.М. Применение гидростатической обработки для получения прутков из порошковых фторполимеров // Физика и техника высок. давлений. – 1991. – 1, №2. – С.85–88.
5. Береснев Б.И., Белошенко В.О., Пактер М.К., Євтушенко Г.Т., Амосова Е.В. Релаксаційні процеси в епоксидних полімерах, одержаних в умовах всебічного тиску // Доп. АН України. – 1991. – №3. – С.119–122.
6. Шепель В.М., Белошенко В.А., Слободина В.Г. Установка для гидроэкструзии длинномерных заготовок полимеров // Физика и техника высок. давлений. – 1991. – 1, №4. – С.87–89.
7. Аскадский А.А., Белошенко В.А., Пактер М.К., Бычко К.А., Валецкий П.М. Эволюция свойств частосетчатого полимера при твердофазном деформировании и отжиге // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1991. – 33, №10. – С.2206–2214.
8. Белошенко В.А., Евтушенко Г.Т., Свиридов Г.И., Езюкова М.Г., Троцкий В.С. Использование метода измерения электрического сопротивления для контроля полноты отверждения полимерных композиций в изделиях //Пластические массы. – 1991. – №11. – С.39–40.
9. Белошенко В.А., Пактер М.К., Заика Т.П., Борисенко Г.В. Эволюция микроструктуры густосетчатых эпоксидных полимеров под воздействием высокого гидростатического давления // Физика и техника высок. давлений. – 1992. – 2, №1. – С.16–23.
10. Шепель В.М., Белошенко В.А., Слободина В.Г. Установка для упрочнения термопластов методом осадки //Физика и техника высок. давлений. – 1992. – 2,

№3. – С.76–79.

11. *Пактер М.К., Белошенко В.А., Борисенко Г.В.* Влияние гидростатической обработки на термостойкость эпоксидных полимеров // Физика и техника высок. давлений. – 1992. – 2, №4. – С.14–19.
12. *Шепель В.М., Белошенко В.А., Слободина В.Г.* Гидростат // Физика и техника высок. давлений. – 1993. – 3, №3. – С.160–163.
13. *Белошенко В.А., Борисенко Г.В., Евтушенко Г.Т., Свиридов Г.И.* Исследование свойств эпоксидных полимергомологов, полученных в условиях всестороннего сжатия // Физика и техника высок. давлений. – 1993. – 3, №4. – С.34–41.
14. *Пактер М.К., Белошенко В.А., Дараган А.Н., Свиридов Г.И.* Влияние высокого гидростатического давления на поликонденсацию эпоксидно-дианового олигомера с дифенилолпропаном // Журнал прикладной химии. – 1993. – 66, в.9. – С.2086–2092.
15. *Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н., Новокишова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М.* Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высок. давлений. – 1994. – 4, №1. – С.91–95.
16. *Белошенко В.А., Козлов Г.В., Варюхин В.Н.* Структура и свойства эпоксидных полимергомологов, полученных при различных давлениях // Физика и техника высок. давлений. – 1994. – 4, №2. – С.70–74.
17. *Белошенко В.А., Козлов Г.В.* Применение кластерной модели для описания процесса текучести эпоксидных полимеров // Механика композитных материалов. – 1994. – 30, №4. – С.451–454.
18. *Аскадский А.А., Белошенко В.А., Бычко К.А., Шапошникова В.В., Саморядов А.В., Коврига О.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Слободина В.Г., Генин Я.В.* Гидростатическая экструзия ароматических поликетонов // Высокомолекулярное соединение. Сер.А. – 1994. – 36, №7. – С.1143–1147.
19. *Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С.* Механизм стеклования сетчатых полимеров // Физика твердого тела. – 1994. – 36, в.10. – С.2903–2906.
20. *Замотаев П.В., Белошенко В.А.* Термоусадочные характеристики полиэтилена, ориентированного твердофазной экструзией // Журнал прикладной химии. – 1994. – 67, в.11. – С.1863–1866.
21. *Beloshenko V.A., Nechitailo L.G., Sviridov G.I., Stroganov V.F., Privalko V.P.* Influence of environmental conditions polymerization kinetics of diethylene glycol-bis-allyl carbonate // Ukrainian Polym. J. – 1994. – 3, №1–4. – P.49–54.
22. *Козлов Г.В., Белошенко В.А., Кузнецов Э.Н., Липатов Ю.С.* Изменение молекулярных параметров эпоксиполимеров в процессе их сшивания // Доп.

- АН України. – 1994. – №12. – С.126–129.
23. *Beloshenko V.A., Pacter K., Beresnev B.I., Zaika V.I., Zaika T.P.* Structural and kinetic aspects of hydrostatic pressure effect on polymer network formation //High Pres. Res. – 1994. – 6. – P.203–212.
  24. *Белошенко В.А., Пактер М.К., Свиридов Г.И.* Влияние давления на кинетику полифункциональной поликонденсации // Украинский хим. журнал. – 1995. – 61, №1. – С.68–71.
  25. *Белошенко В.А., Замотаев П.В., Митюхин О.П., Слободина В.Г.* Исследование процессов гидропрессования и термоусадки смесей полиэтилен-полипропилен // Физика и техника высок. давлений. – 1995. – 5, №3. – С.43–48.
  26. *Beloshenko V.A., Pacter M.K., Varyukhin V.N.* Modification of properties of epoxy polymers by high hydrostatic pressure // Acta Polym. – 1995. – 46, №4. – P.328–333.
  27. *Нечитайло Л.Г., Белошенко В.А., Привалко В.П., Строганов В.Ф.* Влияние эпоксидианового олигомера и давления на кинетику полимеризации диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната //Украинский хим. журнал. – 1995. – 61, №6. – С.133–139.
  28. *Козлов Г.В., Газаев М.А., Білошенко В.О., Варюхін В.М., Слободина В.Г.* Взаємозв'язок молекулярних характеристик та ступеня молекулярного розтягу для орієнтованого поліетилену та композицій на його основі // Український фіз. журнал. – 1995. – 40, №8. – С.883–886.
  29. *Козлов Г.В., Белошенко В.А., Строганов И.В., Липатов Ю.С.* Взаимосвязь между изменением температуры стеклования и структурой сетчатых полимеров при тепловом старении // Доп. НАН України. – 1995. – №10. – С.117–118.
  30. *Козлов Г.В., Кузнецов Э.Н., Белошенко В.А., Липатов Ю.С.* Аморфная структура эпоксиполимеров в рамках кластерной модели // Доп. НАН України. – 1995. – №11. – С.102–104.
  31. *Белошенко В.А., Козлов Г.В., Слободина В.Г., Прут Э.В., Гринев В.Г.* Термоусадка экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимеризационно наполненных композиций на его основе // Высокомол. соединения. Сер.Б. – 1995. – 37, в.11. – С.1863–1866.
  32. *Бейгельзимер Я.Е., Белошенко В.А., Прут Э.В.* Условие пластичности полимерных порошков при гидростатическом сжатии //Высокомол. соединения. Сер.Б. – 1995. – 37, №12. – С.2085–2087.
  33. *Козлов Г.В., Белошенко В.А., Заика Т.П., Гринев В.Г.* Влияние адгезионной прочности в системе полимер-наполнитель на модуль упругости

- экструдированных компонентов // Пластические массы. – 1995. – №6. – С.29–30.
34. Бейгельзимер Я.Е., Белошенко В.А., Борзенко А.П., Варюхин В.Н. Математическая модель твердофазной экструзии полимерных композиционных материалов // Механика композитных материалов. – 1995. – 31, №6. – С.834–839.
35. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Заика Т.П., Скиба С.И., Шелудченко В.И. Свойства сетчатых полимеров и полимерных композиций, деформированных твердофазной экструзией // Физика и техника высок. давлений. – 1996. – 6, №1. – С.65–70.
36. Белоусов В.Н., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Флуктуационный свободный объем и структура полимеров // Украинский хим. журнал. – 1996. – 62, №1. – С.62–65.
37. Белошенко В.А., Строганов В.Ф., Буфистов С.П., Корсканов В.В. Модификация свойств эпоксидно-аллиловых полимеров высоким гидростатическим давлением // Украинский хим. журнал. – 1996. – 62, №2. – С.138–141.
38. Козлов Г.В., Білошенко В.О., Варюхін В.Н. Застосування кластерної моделі до опису властивостей сітчастих полімерів // Український фіз.журнал.–1996.– 41, №2.–С.218–221
39. Козлов Г.В., Білошенко В.О., Липська В.О. Взаємозв'язок параметра не порядку із структурою та властивостями сітчастих полімерів // Український фіз. журнал.–1996.–41, №2.–С.222–225
40. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Слободина В.Г., Прут Э.В. Изменение структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена при твердофазной экструзии // Высокомол. соединения. Сер.Б. – 1996. – 38, №6, – С.1056–1060.
41. А.С. №1696310, СССР. Устройство для гидростатического прессования проволоки из спиральной заготовки из полимерного материала / В.М. Шепель, В.А. Белошенко, С.А. Цыганков, В.Г. Слободина. – Б.И. – 1991. – №45.
42. А.С. №1775958, СССР. Устройство для формообразования термопластов в твердом состоянии / В.М. Шепель, В.А. Белошенко, Б.И. Береснев, В.Г. Слободина, С.А. Цыганков. – 1992.
43. Положит. решение от 08.06.1992 по заявке №4951653/27, СССР. Гидростат/ В.М.Шепель, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, С.А.Цыганков.
44. А.С. №1839148, СССР. Способ получения прутковых изделий из компонора / В.А. Белошенко, В.Г. Слободина, В.Г. Гринев, Э.В. Прут. – Б.И. – 1993. – №48–47.
45. Патент РФ №2059549. Замковое соединение для контейнера с крышкой /

В.А. Белошенко, Ю.Н. Ермошкин, В.И. Заика, В.Г. Слободина. — Б.И.—1996. — №13.

46. *Решение о выдаче патента РФ от 14.05.1996 по заявке №93-049776/26. Способ изготовления прутковых изделий из ароматического поликетона/ В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, А.В.Саморядов, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова.*

47. *Рішення про видачу патенту України від 14.06.1996 по заявці №95062842. Спосіб з'єднання полімерних труб / В.Ф.Строганов, В.О.Білошенко, В.І.Шелудченко.*

48. *Рішення про видачу патенту України від 14.06.1996 по заявці № 95062843. Спосіб одержання виробів з термоусадкою / В.О.Білошенко, В.Ф.Строганов, В.І.Шелудченко.*

### Список цитованої літератури:

1. *Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. — 1990. — 313, №3. — С.630—633.*

2. *Аскадский А.А. // Механика композит. материалов. — 1987. — №3. — С.403—409.*

3. *Сверхвысокомолекулярные полимеры / Под ред. А. Чиферри. И. Уорда. — Л.: Химия. — 1983. — 272с.*

**Белошенко В.А. Структурная модификация полимеров и полимерных композитов, индуцированная высоким давлением.** Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – технология получения и переработки полимерных и композиционных материалов, Государственная академия легкой промышленности Украины, Киев, 1996.

Защищается 40 научных работ и 8 авторских свидетельств и положительных решений по заявкам на изобретения, которые содержат результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния высокого давления и пластической деформации в условиях высокого давления на структуру и физико-механические свойства полимеров и полимерных композитов различного строения. Выявлены закономерности и установлены механизмы структурной модификации сетчатых полимеров, полимерных смесей, наполненных полимерных композиций. Предложены новые способы переработки, основанные на использовании высоких давлений. Разработаны конструкции аппаратов высокого давления для структурной модификации полимеров. Осуществлена практическая реализация выполненных разработок.

Ключові слова: структурна модифікація, полімери, високий тиск, ізостатична обробка, твердофазна екструзія, фізико-механічні властивості.

**Beloshenko V.A. High-pressure induced structural modification of polymers and polymer compositions.** Manuscript. Dissertation for the degree of Technical Sciences Doctor, speciality 05.17.06– Technology of obtaining and processing of polymer and composite materials. The Ukrainian State Academy of Light Industry, Kiev, 1996.

40 scientific papers and 8 author's certificates are defended which contain the results of experimental and theoretical investigations of the influence of high pressure and plastic deformation under high pressure on structure and physical and mechanical properties of polymers and different polymer compositions. The regularities and the mechanisms of structural modification of the cross-linked polymers, polymer mixtures and filled-in polymer compositions have been determined. New ways of processing based on the usage of high pressure have been proposed. The high-pressure plants for structural modification of polymers have been designed. The developments have been realized in practice.

Відповідальний за випуск Білоголовський М.О.

Підписано до друку 18.07.96 р.

Формат 60 84/16

Тираж 100 прим.      Заказ 7.

Ризограф ДонФТІ ім. О.О.Галкіна НАН України

340114, Україна, м.Донецьк, вул.Р.Люксембург, 72

43888

AB 35.507