ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 7, с. 987–993

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:547.29:539.3

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В СМЕСЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г.
В. А. Жорин[a,*], М.Р. Киселев[b,]**

[a] *Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, Россия*

[b] *Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: vzhorin@mail.ru*

***e-mail: kisselev@phych.ac.ru*

Поступила в редакцию 08.09.2020 г.
После доработки 01.10.2020 г.
Принята к публикации 21.10.2020 г.

Исследованы смеси сверх высокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (ПЭСВМ, $T_{пл}$ = = 141°C, энтальпия плавления 180 Дж г$^{-1}$) с 90 мас. % низкомолекулярного компонента (медный комплекс фталоцианина, антрацен, янтарная кислота, спиропиран) в присутствии кислотно-основных индикаторов (антрахинон, фенолфталеин, феноловый красный, бромкрезоловый пурпурный, конго красный, метилоранж, тимоловый синий) и органических кислот (янтарная, фумаровая, аспарагиновая) меламина и циануровой кислоты после пластического деформирования под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ образцов проведен методом ДСК. Определены энтальпии плавления полимера в деформированных смесях (от 135 до 763 Дж г$^{-1}$). Установлено, что в ряду смесей с органическими кислотами энтальпия плавления ПЭСВМ возрастала по мере увеличения силы кислоты; в смесях со щелочными индикаторами энтальпия плавления полимера не превышала 210 Дж г$^{-1}$, а в смесях с кислотными индикаторами варьировалась в пределах 664–763 Дж г$^{-1}$. На термограммах деформированных смесей при температурах ниже $T_{пл}$ полимера выявлены эндотермические пики плавления мелких кристаллитов и экзотермические пики холодной кристаллизации. Показано, что энтальпии кристаллизации полимера из расплава в деформированных смесях мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен высокой плотности, энтальпия плавления, смеси полимер–низкомолекулярные органические вещества

DOI: 10.31857/S0044453721070311

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппаратах высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химической связи деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. При пластическом деформировании в образцах формируется большое количество структурных дефектов [1]. При обработке в таких условиях традиционные полиолефины (полиэтилен, полипропилен) деструктируют; при этом снижение молекулярной массы в большей степени зависит от величины деформации (угла поворота наковален), чем от давления деформирования [1]. По данным ИК-спектроскопии, полиэтилен в результате деформирования переходит из орторомбической структуры в триклинную [2].

При нагревании деформированных образцов полиэтилена (ПЭ) до 100°C кристаллическая структура полимера полностью восстанавливается. В работе [3] методом ДСК было установлено, что на термограмме ПЭ, деформированного под давлением 1 ГПа, при T = 66°C присутствует экзотермический пик с энтальпией 4.9 Дж г$^{-1}$, который связывали с рекристаллизацией мелких кристаллитов. В работе [4] методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

Таким образом, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической.

В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. При такой обработке отдельные частицы вытягиваются в плоскости течения – формируется слоистая структура, в которой тонкие слои одного компонента перемежаются слоями другого [5]. В случае бикомпонентных смесей количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [6]. По мере увеличения степени деформации в гетерогенных смесях формируются разветвленные межфазные поверхности; при этом в каждом из компонентов увеличивается число атомов и молекул, находящихся на поверхности, по сравнению с внутренними, причем известно, что поведение поверхностных и внутренних атомов и молекул сильно различается.

На межфазных поверхностях, образованных при деформировании, формируются двойные электрические слои – на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака, т.е. создаются условия для электростатического взаимодействия. Атомы и молекулы, находящиеся на поверхности, а также ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей, приводящих к поляризации электронной структуры атомов и молекул.

Известно, что возбужденные состояния атомов и молекул обладают большими дипольными моментами, т.е. находятся в поляризованном состоянии. Таким образом, при деформировании только за счет формирования межфазных поверхностей атомы и молекулы переходят в поляризованное – предвозбужденное – состояние. Такие изменения могут оказать существенное влияние, как на протекание химических процессов, так и на процессы структурообразования во время деформирования. После завершения деформирования и снятия давления на разнородных соприкасающихся поверхностях сохраняются двойные электрические слои. При этом часть атомов и молекул может оставаться в поляризованном состоянии и после завершения обработки под давлением. Это обстоятельство может оказать влияние на термоинициируемые процессы в деформированных смесях при их нагревании. Таким образом, восстановление полимерной структуры в деформированных смесях при нагревании будет протекать в образце, значительная часть материала которого может находиться в поле действия электрических полей. Более того, часть фрагментов макромолекул может образовать с молекулами второго компонента гомогенные смеси в пограничных областях (слоях).

В работе [7] исследовали процесс плавления полиэтилена в деформированных смесях с оксидом V_2O_3, который в обычных условиях является сильным восстановителем, и с V_2O_5, который в соединениях является сильным окислителем. Энтальпия плавления полиэтилена в смеси с V_2O_3 достигала 1400 Дж г$^{-1}$, а в смеси с V_2O_5 составила лишь 100 Дж г$^{-1}$. В этой связи представляло интерес исследовать процесс структурообразования в полиэтилене в деформированных смесях с различными органическими соединениями, молекулы которых имеют разветвленную электронную структуру, способную поляризоваться в зависимости от окружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран сверхвысокомолекулярный порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ) с размером частиц 10–30 мкм, а также следующие органические соединения: медный комплекс фталоцианина, антрацен, янтарная кислота, спиропиран; некоторые кислотно-основные индикаторы: антрахинон, фенолфталеин, феноловый красный, бромкрезоловый пурпурный, конго красный, метилоранж, тимоловый синий; органические кислоты: янтарная, фумаровая, аспарагиновая; меламин, циануровая кислота. Использовали реактивы марки “х.ч.”; температуры плавления низкомолекулярных компонентов были выше температуры плавления ПЭСВМ. Так, температура плавления янтарной кислоты была 183°C, антрацена – 218°C, а у других органических соединений температуры плавления были выше 250°C. Смеси с низкомолекулярными компонентами, содержавшие 10 мас. % ПЭСВМ, готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм; для исследования выбирали вещество из кольцевой зоны 15–20 мм. ДСК-исследование проводили на микрокалориметре Q100 TA INSTRUMENTS. Массу образцов для анализа варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 20 К/мин. Кристаллизацию полимера исследовали при охлаждении смесей, нагретых до 190°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 141°C и энтальпией

180 Дж г$^{-1}$, а на термограмме охлаждения – экзопик кристаллизации с максимумом при 114°С и энтальпией 170 Дж г$^{-1}$. Деформирование образцов ПЭСВМ под давлением 1 ГПа не приводило к каким-либо существенным изменениям на термограммах.

На термограммах нагревания смесей с медным комплексом фталоцианина, антраценом, янтарной кислотой, спиропираном, присутствовали только эндопики плавления ПЭСВМ, положение максимумов которых совпадали с $T_{пл}$ исходного полимера. В табл. 1 приведены энтальпии плавления полимера в различных образцах. В смесях с медным комплексом фталоцианина, антраценом и янтарной кислотой энтальпии плавления различались мало и были меньше, чем в исходном ПЭСВМ. В то же время энтальпия плавления полимера в смеси со спиропираном достигала 520 Дж г$^{-1}$.

В работе [8] установлено, что спиропиран в результате деформирования под высоким давлением приобретает синюю окраску, как при УФ-облучении растворов. Изменение окраски свидетельствует о переходе органической молекулы в возбужденное состояние. При нагревании деформированных образцов до 80–90°С окраска исчезает, образцы приобретают первоначальный цвет и могут быть окрашены в растворах при УФ-облучении. В деформированных смесях спиропиран – ПЭ присутствовал как синий цвет, так и красный, характерный для кислотной формы спиропирана, образующейся в растворах кислот. Этот результат свидетельствует о том, что в смеси спиропиран – ПЭ при деформировании под давлением образуется также и кислотная форма спиропирана, а это в свою очередь означает, что при пластическом деформировании под давлением 1 ГПа ПЭ способен протонировать молекулы спиропирана. Полученный результат ДСК-исследования свидетельствует о том, что изменившееся в результате пластического деформирования межмолекулярное взаимодействие в смеси за счет возникновения поляризованного состояния в молекулах спиропирана привело к изменению энтальпии процесса структурообразования – плавления полимера.

Кристаллизация полимеров из расплава протекает при температурах ниже $T_{пл}$, т.е. в переохлажденных расплавах. При кристаллизации ПЭ в блоке переохлаждение составляет 25 К, а при кристаллизации капель раствора диаметром 2–9 мкм переохлаждение достигает 55 К. Переохлаждение во многом зависит от наличия в расплаве центров кристаллизации. Кристаллизация исследуемого ПЭСВМ протекает при 114°С, что на 30 К ниже $T_{пл}$. Температура кристаллизация ПЭСВМ в деформированных смесях, нагретых до 190°С, практически не зависела от низкомолекулярного компонента и составляла 111–115°С (табл. 1). Таким образом, переохлаждение в деформированных смесях составляло 27–39 К и мало отличалось от переохлаждения при кристаллизации исходного полимера. Энтальпии кристаллизации ПЭСВМ в деформированных смесях с янтарной кислотой и спиропираном мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного полимера, а в смесях с фталоцианином и антраценом были на 23% меньше, чем в исходном полимере.

Таблица 1. Параметры процесса плавления и энтальпия плавления и кристаллизации ПЭСВМ в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент (90 мас. %)	Плавление		Кристаллизация	
	$T_{пл}$, °С	ΔH, Дж/г	$T_{кр}$, °С	ΔH, Дж/г
ПЭСВМ (исходн.)	141	180	114	170
Фталоцианин	142	135	115	130
Антрацен	141	145	111	130
Янтарная к-та	142	150	115	180
Спиропиран	144	520	112	164

Тот факт, что кристаллизация ПЭСВМ в смеси со спиропираном протекает при тех же параметрах, что и в исходном полимере, свидетельствует о том, что изменения, вызванные совместным воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, приведших к трехкратному увеличению энтальпии плавления полимера, метастабильны и исчезают при нагревании смесей.

Кислотно-основные индикаторы в растворах реагируют на изменения свойств окружающей среды, изменяя свою окраску. Кислотные индикаторы принимают протоны, а основные индикаторы – протоны отдают. Таким образом, изменение окраски индикатора в зависимости от окружающей среды сопровождается поляризацией молекул индикатора. В дальнейшем проводили ДСК-исследования деформированных смесей ПЭСВМ с различными кислотно-основными индикаторами.

На термограммах нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с индикаторами, перечисленными в табл. 2, присутствовали эндопики плавления, а в диапазоне 20–100°С – эндо- и экзотермические пики (рис. 1). Энтальпии эндопиков плавления были либо равны энтальпии плавления исходного полимера, либо были больше, достигая 763 Дж г$^{-1}$ в смеси с конго красным (табл. 2). Процесс плавления ПЭСВМ в большинстве деформированных смесей описывался одиночными эндопикими, температуры максимумов которых мало отличались от $T_{пл}$ полимера. В то же время в смеси с метилоранжем плавлению

Таблица 2. Значения pH кислотно-основных индикаторов, температуры и энтальпии тепловых процессов в диапазоне 20–100°C, плавления ПЭСВМ, и кристаллизации ПЭСВМ в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	pH	Диапазон 20–100°C		Плавление		Кристаллизация	
		T, °C	ΔH, Дж/г	T, °C	ΔH, Дж/г	T, °C	ΔH, Дж/г
ПЭСВМ (исходн.)				141	180	114	170
Антрахинон*	11.6–13.6	91	10	136	210	113	190
Фенолфталеин	8.2–10	88	245	142	200	110	140
Феноловый красный	6.8–8.4	82	50	142	210	114	180
Бромкрезоловый	5.2–6.8	70	45	142	180	112	125
Пурпурный		115	85				
Конго красный	3.0–5.2	70	90	142	763	115	170
Метилоранж	3.1–4.4	64	97	127; 143	705	115	206
Тимоловый синий	1.2–2.8	66	34	141	664	114	144

* эндо-процесс, в остальных случаях – экзо.

полимера соответствовала суперпозиция двух перекрывающихся эндопиков с максимумами при 127 и 143°C (рис. 1). Снижение $T_{пл}$ обычно связывают с уменьшением размера частиц материала.

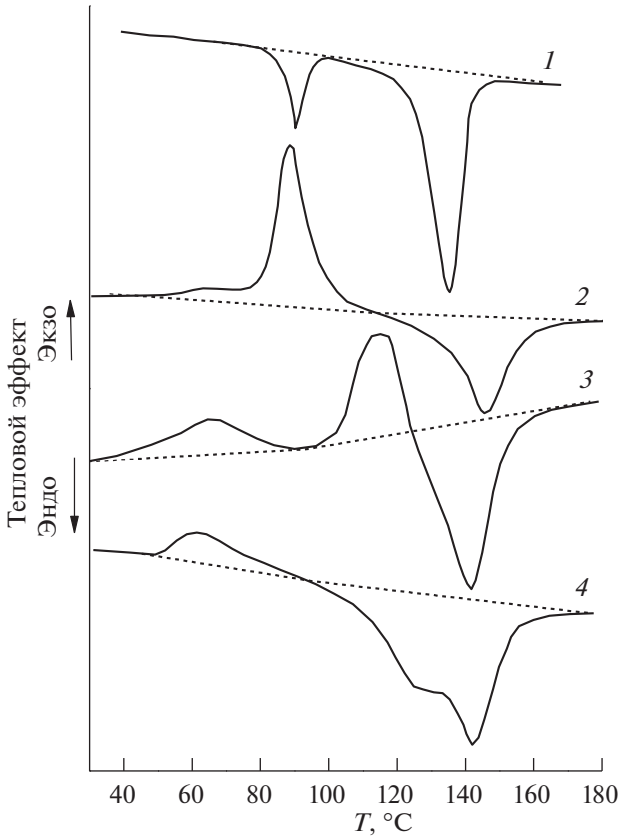

Рис. 1. Термограммы деформированных смесей с антрахиноном (*1*), фенолфталеином (*2*), бромкрезоловым пурпурным (*3*) и метилоранжем (*4*).

Органические соединения, выбранные для исследования, в обычных условиях различаются по величине pH (табл. 1). В смеси с бромкрезоловым пурпурным, меняющим свою окраску в среде, близкой к нейтральной, энтальпия плавления ПЭСВМ совпадает с энтальпией плавления исходного полимера. При увеличении pH до 11.6–13.6 (усиление щелочных свойств среды) энтальпия плавления полимера в смеси меняется мало, возрастая до 210–220 Дж г$^{-1}$. При уменьшении pH (переход к кислым средам) в смеси с конго красным (pH 3.0–5.2) происходит скачкообразное увеличение энтальпии плавления до 763 Дж г$^{-1}$. Дальнейшее уменьшение pH до 1.2–2.8 приводит к небольшому снижению энтальпии плавления до 664 Дж г$^{-1}$.

Таким образом, энтальпия плавления ПЭСВМ зависит от способности органического компонента реагировать на окружающую среду – основные индикаторы не оказывают существенного влияния на энтальпию плавления полимера, приводя лишь к 18%-ному ее увеличению по сравнению с энтальпией плавления исходного полимера. При переходе от индикаторов нейтральной среды к кислотным индикаторам (pH 3.0–5.2) энтальпия увеличивается в 4.5 раза, а дальнейшее уменьшение pH до 1.2–2.8 приводит к снижению энтальпии плавления на 13%.

Энтальпия плавления характеризует энергию, необходимую для разрушения межмолекулярных связей в кристалле при переходе твердое тело – расплав. В исходном ПЭ межмолекулярные связи определяются энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Увеличение энтальпии в смесях с кислотными индикаторами указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия. Это, возможно, связано с электростатическим взаимо-

действием на межфазных границах при формировании двойных электрических слоев.

На термограммах деформированных смесей наряду с эндопиком плавления в низкотемпературном диапазоне (20–100°C) присутствовали эндо- и экзопики разной интенсивности (рис. 1). Так, в смеси с антрахиноном при 90°C присутствовал эндопик плавления мелких кристаллитов с энтальпией 10 Дж г$^{-1}$. Снижение $T_{пл}$ в веществах свидетельствует об уменьшении размера частиц.

Мультимодальное плавление полимеров – несколько эндопиков на термограммах нагревания в диапазоне от 20°C до $T_{пл}$ – описано в литературе и связано с несколькими причинами. Так, при нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [9, 10]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [11] и в статистических [12, 13]. Мультимодальное плавление регистрировали также в индивидуальных полимерах. Так, плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и низкой кристалличности описывалось несколькими эндопиками [12]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксибутирата, высаженного из хлороформа [14]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой, а эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

На термограммах других смесей при температурах ниже $T_{пл}$ ПЭСВМ присутствовали экзопики с энтальпиями от 34 до 245 Дж г$^{-1}$. Температуры максимумов таких экзопиков в смесях, которые относились к нейтральной или слабокислой среде, лежали при 70–72°C, а в смесях. которые относились к кислой среде, – при 64–66°C.

Знак теплового эффекта низкотемпературные пики характеризует процесс кристаллизации. Холодная кристаллизация – не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так, на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 24°C, а при 136°C кристаллизуется. В работе [15] было установлено, что на термограмме ДСК отожженного поли(L-лактида) присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. На термограмме ДСК полилактида при T = 60°C зарегистрирован переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при T = 150–155°C полимер плавится, а в диапазоне 85–140°C протекает холодная кристаллизация [16]. Холодная кристаллизация протекала и в полипропилене, подвергнутом пластическому деформированию под высоким давлением [17].

Таблица 3. Константы диссоциации органических кислот (pK_a) и энтальпии плавления ПЭСВМ в смесях с кислотами после деформирования под давлением 1 ГПа

Кислота	pK_a	ΔH, Дж/г
Янтарная	4.80	150
Фумаровая	3.03	270
Аспарагиновая	1.88	330

В отличие от термограмм большинства деформированных смесей на термограмме смеси с бромкрезоловым пурпурным присутствуют два экзопика с максимумами при 70 и 115°C и энтальпиями 45 и 85 Дж г$^{-1}$ соответственно. Таким образом, процесс холодной кристаллизации в этой смеси протекает в две стадии. Суммарная энтальпия низкотемпературных экзопиков, относящихся к холодной кристаллизации, составила 130 Дж г$^{-1}$, а энтальпия кристаллизации ПЭСВМ из расплава в этой смеси составила 125 Дж г$^{-1}$.

Наряду с исследованием смесей ПЭСВМ с кислотно-основными индикаторами представляло интерес исследовать смеси с некоторыми органическими кислотами после деформирования под высоким давлением. В качестве компонентов смесей использовали янтарную, фумаровую и аспарагиновую кислоту. На термограммах смесей с этими кислотами присутствовали одиночные эндопики плавления, энтальпии которых возрастали по мере увеличения силы кислоты (табл. 3). Энтальпии кристаллизации полимера в смесях из расплава составили 180, 200 и 170 Дж г$^{-1}$ соответственно, т.е. мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Меламин и циануровая кислота являются структурными аналогами. Но меламин содержит в своем строении NH_2-группы и проявляет свойства основания, а циануровая кислота проявляет слабые кислотные свойства за счет OH-групп. В паре меламин – циануровая кислота энтальпия плавления ПЭСВМ в смесях с этими компонентами составила 170 и 380 Дж г$^{-1}$ соответственно. Константа диссоциации для циануровой кислоты составляет 6.3×10^{-7}, а для янтарной кислоты – 7.4×10^{-5}. Но при этом энтальпия плавления ПЭСВМ в смеси с циануровой кислотой в 2.5 раза больше, чем в смеси с янтарной.

Для выяснения вопроса о временной устойчивости установленных эффектов смеси полимера со спиропираном и конго красным анализирова-

ли через две недели хранения при комнатных условиях. Термограммы таких смесей практически совпадали с полученными сразу после обработки под давлением.

Различия энтальпий для разных образцов одной и той же смеси варьировались в пределах 15–20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При пластическом деформировании в гетерогенных смесях формируются разветвленные межфазные границы. На разнородных соприкасающихся поверхностях возникают двойные электрические слои – поверхности заряжаются разнородными зарядами. В результате деформирования снижаются размеры гетерогенных областей и возрастает количество поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. Поверхностные атомы и молекулы, а также атомы и молекулы в прилегающих к поверхности атомно-молекулярных слоях оказываются в зоне действия градиентов электрических полей – это приводит к поляризации электронной структуры атомов и молекул в поверхностных и приповерхностных слоях. Следствием такой поляризации будет изменение дипольных моментов атомов и молекул. Таким образом, формирование надмолекулярной структуры ПЭСВМ, как во время деформирования, так и при нагревании смесей будет проходить в поляризованной среде.

Энтальпии плавления в деформированных смесях варьировались в широких пределах: от 135 до 763 Дж $г^{-1}$. Фталоцианин и антрацен состоят из плоских, симметричных, трудно поляризуемых молекул, и в смесях с этими веществами энтальпии плавления ПЭСВМ составили 135 и 145 Дж $г^{-1}$ соответственно. В ряду смесей с органическими кислотами энтальпия плавления полимера возрастала с увеличением силы кислоты и в смеси с аспарагиновой кислотой составила 330 Дж $г^{-1}$. Сила кислоты характеризует способность молекул отдавать протон, т.е. поляризоваться. Чем сильнее увеличивается дипольный момент молекулы кислоты, тем сильнее изменится поляризация в соседних молекулярных фрагментах полимерных цепей. Кислотные индикаторы в растворах принимают протоны от молекул кислоты, переходят в поляризованное состояние и меняют свою окраску. В смесях с кислотными индикаторами энтальпия плавления ПЭСВМ варьируется от 664 до 763 Дж $г^{-1}$. Столь высокие значения энтальпии могут быть связаны с сильной поляризацией молекул индикаторов. Это позволяет предположить, что ПЭСВМ, как и в случае смеси со спиропираном, протонирует молекулы кислотных индикаторов. Энтальпии кристаллизации ПЭСВМ из расплава в деформированных смесях мало отличались от энтальпии плавления исходного полимера. Это свидетельствует о том, что изменения в деформированных смесях, приводящие к высоким значениям энтальпии плавления ПЭСВМ, метастабильны и отжигаются при нагревании смесей до 180°С.

В работе [18] было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенные смеси органических соединений гомогенизуются на молекулярном уровне. В работе [19] было установлено, что при обработке под давлением в смесях алюминия и меди формируются твердые растворы. Гомогенизация смесей порошков полиэтилена и полипропилена на сегментальном уровне установлена в [20, 21]. В работе [22] показано, что полимеризация малеимида при обработке под давлением существенно зависит от присутствия в смеси полипропилена. Это свидетельствует об интенсивном межфазном взаимодействии в деформируемых смесях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жорин В.А.* // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В. и др.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
3. *Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопян Н.С.* // Там же. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
4. *Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И. и др.* // Там же. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
5. *Жорин В.А., Лившиц Л.Д., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110.
6. *Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР.1984. Т. 278. № 1. С. 144.
7. *Zhorin V. A., Kiselev M.R., Kotenev V. A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 819.
8. *Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Киселев М.Р. и др.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 977.
9. *Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
10. *Кучменова Л.Х.* Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена: дис. ... канд. техн. наук. Нальчик: ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 2014.
11. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. https://doi.org/10.1002/app.40151
12. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А. и др.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
13. *Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z.* // J. Polymer Sciens: part B:Polymer Physics. https://doi.org/10.1002/polb
14. *Бычук М.А.* Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксибутирата и поли-ξ-капролактона: дис. ... канд. техн. наук. М.: ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии, 2016.

15. *Седуш Н.Г.* Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 2015.

16. *Гужова А.А.* Электретные композиционные материалы на основе полилактида: дис. ... канд. техн. наук. Казань: ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет, 2016.

17. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.

18. *Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.

19. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л. и др.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39.

20. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.

21. *Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С.* // Там же. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.

22. *Жорин В.А., Крючков А.Н., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. 1985. Т. 37Б. № 3. С. 212.