

Fibrilláris fázismorfológiával (FFM) rendelkező polimerkeverékek I. A FFM kialakulásának törvényszerűségei

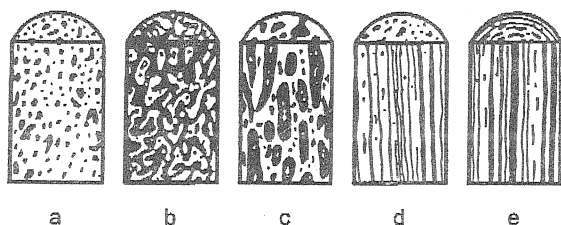
Dr. VARGA JÓZSEF*
egyetemi tanár

BREINING, ANGELA**
tudományos munkatárs

Dr. Dr. h.c. EHRENSTEIN, GOTTFRIED W.**
tanszékvezető egyetemi tanár

1. Bevezetés

A hagyományos feldolgozás-technológiai eljárásokkal előállított, inkompatibilis polimerkeverék alapú késztermékben különféle fázismorfológia alakulhat ki [1]. A legegyszerűbb és a leggyakrabban előforduló esetben a folytonos fázist alkotó mátrixban (diszperziós közeg) a diszpergált fázis (minorfázis) cseppek formájában oszlik el (1a. ábra). A diszpergált fázis mennyiségének növelésével felléphet a fázis inverzió, és ennek következtében a korábban folytonos fázist alkotó komponens diszpergálódik az eredetileg minorfázist alkotó komponensben. E két szélső eset közötti összetétel-tartományban ún. „mátrix a mátrixban” fázis szerkezet alakulhat ki, amelyben mindkét komponens folytonos fázist alkot (1b. ábra). Esetenként a folytonos fázist alkotó komponens zárványok formájában részlegesen beépülhet a minorfázisba. Az ilyen típusú kétfázisú rendszereket mikroemulzióknak nevezik (1c. ábra). Különleges keverési körülmények között a minorfázis fibrilla (szál) vagy lamella (lemez) formájában oszlik el a mátrixban (1d. és e. ábra). A lamelláris fázismorfológia egyik különleges esetében a minorfázis koaxiális üreges hengereket képez a mátrixban [1]. A továbbiakban a



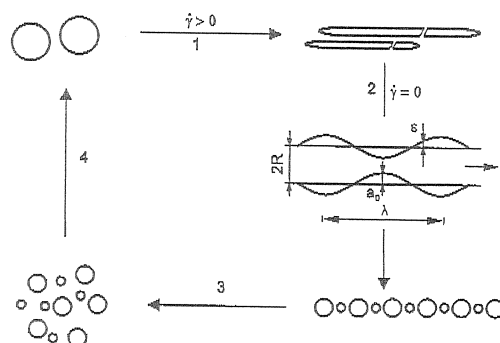
M - 670/1 - 1

1. ábra. Az inkompatibilis polimerkeverékek fázismorfológiájának lehetséges típusai
a – egyszerű diszperzió, b – mátrix a mátrixban,
c – mikroemulzió, d – fibrilláris, e – lamelláris

fibrilláris fázismorfológiával (FFM) rendelkező kétfázisú inkompatibilis keverékekkel kapcsolatos irodalmi adatokat tekintjük át, bemutatjuk előállításuk lehetséges módszereit és elemezzük képződésük törvényszerűségeit.

2. Fibrilláris fázismorfológia kialakításának módszerei

Az inkompatibilis polimerkeverékek feldolgozása során fellépő feszültségek hatására a minorfázis diszpergált részecskéi deformálódnak az áramló ömledékben, és hengeres vagy lemezes formát vehetnek fel. Ez a geometriai forma azonban a nagy felületi energia miatt energetikailag kedvezőtlen, a részecskék instabilisak és a deformáló feszültségek megszűnése után a felületi feszültség hatására cseppekre esnek szét („break up”). A jelenség magyarázatát a Rayleigh-Taylor-Tomotika féle elmélet adja meg newtoni folyadékok keverékeinek esetében, amelynek alapelvei polimer-polimer



M - 670/1 - 2

2. ábra. A minorfázis részecskéinek állapota az áramló keverékben és nyugalmi állapotban.
1 – részecskedeformáció, 2 – a folyadékhengerek szétesése cseppekre (break up), 3 – diffúzió, 4 – koaleszcencia (A 2 és 3 állapot közé beiktatott inzert az állóhullám kialakulását szemlélteti, lásd a szöveges részt)

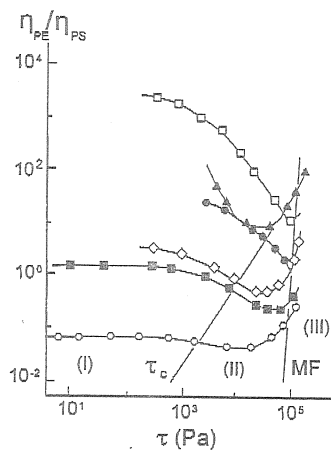
* Budapesti Műszaki Egyetem, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, H-1521 Budapest

** Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, D-91058 Erlangen, Am Weichselgarten 9

ömledékpárok esetén is érvényesnek [1]. Az áramló, majd nyugalomba kerülő keverékekben lejátszódó folyamatokat vázlatosan a 2. ábrán mutatjuk be. Az áramló ömledékben a minorfázis cseppecskéi hengerékké deformálódnak (2. ábra 1), majd nyugalmi állapotba jutva cseppekre esnek szét (2. ábra 2), amelyek sugara a hengerével azonos. Esetenként azonban kis méretű kísérő, ún. szatellit-cseppek is keletkezhetnek. A „break up” jelenséget az váltja ki, hogy a nyugalmi állapotú, R sugarú folyadékhenger felületén a_0 amplitudójú és λ hullámhosszú szimmetrikus állóhullámok keletkeznek. Newtoni folyadékpárok esetén akkor esnek szét a hengerek cseppekre, ha $\lambda > 2\pi R$. A későbbiekben a keletkezett cseppek diffúziója (2. ábra 3) és koaleszcenciája (2. ábra 4) figyelhető meg.

A „break up” jelenség fellépése következtében fibrilláris vagy lamelláris fázismorfológiával rendelkező polimerkeverékek csak speciális eljárásokkal, extrém feltételek között alakíthatók ki. A minorfázis fibrillációjához vezető módszerekről a szabadalmi irodalom tesz említést először a hatvanas években [2, 3, valamint a hivatkozott közlemények]. Inkompatibilis keverékekben a FFM kialakulását a későbbiekben laboratóriumi vizsgálatok (elsősorban a reológiai mérések) során [4 – 16] és bizonyos esetekben a feldolgozás-technológiai műveletek körülményei között előállított termékekben [17 – 19] is kimutatták. Különösen nagy a fibrillációs hajlam azokban a keverékekben, amelyekben a minorfázist folyadék kristályos polimer alkotja. Ez utóbbi rendszereket a későbbiekben tekintjük át.

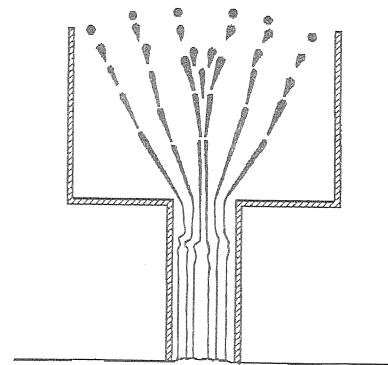
CEBRENKO, VINOGRADOV és munkatársai [4 – 8] a polioximetilén (POM) különféle kopoliamidokkal, illetve poli(vinil-acetát)-tal (PVAc) alkotott keverékeinek



M - 670/1 - 3

3. ábra. A fázisok viszkozitásarányának (η_{PE}/η_{PS}) változása a nyírófeszítés függvényében 180 °C-on hat különböző PE/PS keverék esetén és a különböző fázismorfológia kialakulásának tartományai I – egyszerű diszperzió, II – fibrilláris fázismorfológia, III – ömledéktörés

kapillárviszkóziméteres vizsgálata során fibrilláris fázismorfológiával rendelkező termékek képződését figyelték meg nagy deformációsebességek esetén. Kimutatták [8], hogy a POM és a PVAc keverékeiben a POM fibrilláris eloszlása akkor következik be, ha a fázisok viszkozitás aránya ($\mu = \eta_d/\eta_m$, ahol η_d, η_m – a diszpergált fázis, illetve a mátrix viszkozitása) egyhez nagyon közel álló érték. Minél nagyobb mértékben tér el a μ értéke egytől, annál inkább eltorzul a fibrillák alakja. A mátrix szelektív kioldása után a diszpergált fázis ultrafinom szálak formájában marad vissza, amelyek átmérője néhány μm . FFM-val rendelkező keverékeket kapillárextrúziós módszerrel sikerült más polimerpárok esetében is előállítani [9 – 13]. Ezen vizsgálatok során kimutatták [10], hogy a minorfázis fibrillálódásában a nyírófeszítésnek (τ) és a fázisok viszkozitásarányának (μ) van meghatározó szerepe. A nagysűrűségű polietilén (HDPE) és a polisztirol (PS) keverékeinek vizsgálata alapján megállapították, hogy a nyírófeszítés (τ) és a μ értéktől függően egy jól behatárolt tartomány jelölhető ki, amelyen belül a minorfázis fibrilláris eloszlása alakul ki (3. ábra). Kis nyírófeszítések esetén a minorfázis cseppek formájában diszpergálódik a mátrixban (3. ábra I tartomány). A minorfázis fibrilláris eloszlása egy kritikus — a μ -értéktől függő — nyírófeszítés érték felett alakul ki (3. ábra II tartomány), amelynek alsó határát a τ_c -egyenes jelzi. A μ -érték növekedésével egyre nagyobb nyíró-igénybevétel szükséges a FFM kialakulásához. Nagyon nagy nyíró-igénybevétel esetén az ömledéktörés (rugalmas turbulencia jelensége) lép fel (3. ábra III tartomány), ami az FFM kialakulásának felső határát szabja meg (MF jelzésű egyenes). A fibrillás szerkezet kialakulását a szerzők [6, 13] arra vezették vissza, hogy a kapillár-viszkóziméter belépési zónájában a minorfázis erősen deformálódott cseppei koaleszkálnak és a kapillárisban áramolva tovább nyúlnak (4. ábra). Ezen feltételezés helyességét



M - 670/1 - 4

4. ábra. A minorfázis részecskéinek deformációja és koaleszcenciája a kapillárviszkóziméter belépési zónájában és a képződött fibrillák nyújtása a kapillárisban

a HDPE és a lineáris kissűrűségű polietilén (LLDPE), valamint a izotaktikus polipropilén (IPP) és az LLDPE keverékek esetén SAKELLARIDES és MCHUGH [14, 15] direkt vizsgálatokkal igazolták. Martuscelli és munkatársai [16] megfigyelése szerint az etilén-vinilacetát kopolimer és PA-6 keverékeinek kapillárextrúziója során a héjrétegben alakul ki FFM, amelynek jellemzői azonban jelentősen változtak az összetétel, a keverési idő és a geometriai hely függvényében.

A fentiekben tárgyalt jelenségek alapján fejlesztették ki az ultrafinom szálak (microfiber) gyártásának módszerét. Ezen módszerrel előállított szálak átmérője lényegesen kisebb (fele vagy harmad) a természetes szálakénál (gyapot, selyem). Az eljárás szerint a szálképző polimert egy könnyen oldódó polimermátrixba keverik be, majd a keveréket szállá extrudálják, miközben nagy lehúzási sebességgel nyújtják, illetve orientálják. Ennek következtében lényegében egy bikomponensű szál keletkezik, amelyben a tényleges szálképző polimer fibrilláris formában oszlik el a mátrixban. A kétkomponensű szál aprítása, majd pedig a mátrix kioldása révén ultrafinom vágott szál állítható elő [3 és a hivatkozott közlemények]. ROBESON és munkatársai [3] a vízdoldható poli(vinil-alkohol) és az IPP keverék példáján keresztül mutatják be a fenti eljárás jellegzetességeit.

Fröccsöntéssel feldolgozott keverékekben a FFM lokális előfordulását több esetben megfigyelték [17 – 19]. HO és SOLOVEY [17] kimutatta, hogy az IPP és etilénpropilén kaucsuk (EPDM) keverékéből fröccsöntött termékek héjrétegében (mintegy 400 μm mélységig) a minorfázis lamellaszerű formában, míg a magban cseppalakban van diszpergálódva a mátrixban. KARGER-KOCSIS és CSIKAI [18] részletes vizsgálatai szerint a fröccsöntött IPP/EPDM keverékek fázisszerkezete és fázisösszetétele jelentősen változik a geometriai hely függvényében. A héjrétegben az elasztomerfázis szálszerű és erősen megnyúlt ellipszoidok formájában diszpergálódik, amelyek a fröccsöntés irányába orientáltak. A magban viszont a minorfázis gömb alakú részecskéket képez. A héj és a mag közötti átmeneti zónában, amelyben az elasztomerfázis feldúsulva fordul elő, ellipszoid alakú részecskék találhatók, amelyek alakja a felülettől távolodva fokozatosan gömbszerűvé válik. Hasonlóképpen alakul a fázismorfológia a geometriai hely függvényében az IPP és PC (10%) fröccsöntött keverékében [19]. A fenti megfigyelések összhangban vannak a fröccsöntés alatt lejátszódó szerkezet-kialakulási folyamat jellegzetességeivel. Mint ismeretes [20 és a hivatkozott közlemények], a kristályos polimerekből fröccsöntéssel előállított termékek szerkezete inhomogén. A fröccsöntött termékek egy szferolitos szerkezetű izotróp magot és egy, a fröccsöntés irányába orientált, cilindrites szerkezetű vékony (kb. 100 – 300 μm) héjréteget tartalmaznak (ún. mag-héj szerkezet). A cilindrites héjréteg orientált kristályosodás következtében alakul ki,

amelyet a szerszámfal környezetében fellépő nagy nyírófeszültségek indukálnak. A magban viszont az áramlás során orientálódott ömledék a szerszámkitöltés után relaxálódhat és a kristályosodás lényegében nyugalmi állapotú ömledékben játszódik le, ezért szferolitos szerkezet képződik. Ezzel összhangban valószínűsíthető, hogy a fröccsöntött keverékek héjrétegében a FFM a nyírófeszültségek hatására alakul ki, és a mátrix nyírásával indukált gyors kristályosodása következtében rögzítődik a minorfázis geometriai alakja. A magban viszont a minorfázis henger alakú részecskéi az orientált ömledék relaxációja következtében még a kristályosodás megindulása előtt cseppekre esnek szét. LEE et al. [21] a PC és akril-nitril-butadién–stiroil kopolimer (ABS) — azaz két amorf polimer — keverékeinek fröccsöntését tanulmányozva a fentiekől eltérő, ún. „gyöngy-sor” jellegű fázismorfológia kialakulását figyelte meg nagy PC tartalmú keverékek héjrétegében. Ennek a szerkezetnek az a jellegzetessége, hogy a minorfázis csepp alakú részecskéi vékony, a fröccsöntés irányával párhuzamosan elhelyezkedő, szálhidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Ebben az esetben feltehetően a „break up” fellépését közvetlen megelőző állapot rögzítődött.

FAKIROV és munkatársai [22, 23] az ún. „zónás hőkezelés” (zone annealing) módszerét alkalmazták FFM kialakítására poliamid-6 és poli(etilén-tereftalát) keverékeiből előállított vékony szalagok (fóliák) esetén. A zónás hőkezelés, amelyet KUNUGI [24] dolgozott ki nagy szilárdságú, orientált szálak és fóliák laboratóriumi körülmények közötti előállítására, lényegében két szakaszból — az extrudált termékek nagy mértékű nyújtásából és egy utólagos, feszített állapotban (rögzített hossz) végzett hőkezelési folyamatból áll. A komponensek 1:1 arányú keverékeiből előállított fóliák, amelyben a PET fibrillák formájában oszlik el, kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek ($E = 7,8 - 8,6$ GPa; $\sigma_y = 160 - 180$ MPa), és elérik az üvegszál-erősítésű PA-6 megfelelő értékeit. A minták ugyanakkor nagy mértékben deformálhatók (100%). Kimutatták, hogy a hosszú idejű hőkezelés során a fizikai szerkezetváltozások (kristályosodás, relaxáció) mellett kémiai átalakulások (utólagos kondenzáció, cserebomlási reakció) is lejátszódhatnak, aminek következtében a tiszta komponensek szegmenseiből felépülő blokk-kopolimerek képződnek. A szerzők feltételezése szerint, ezek kompatibilizátorként hatnak a keverékben [23].

Az utóbbi években intenzíven tanulmányozzák különféle folyadék kristályos polimereket (LCP) tartalmazó keverékek mechanikai és reológiai tulajdonságait, valamint fázismorfológiájuk jellegzetességeit [25 – 59]. Ezekben a keverékekben leggyakrabban egy amorf polimer (elterjedten a polikarbonát (PC) [25 – 28, 30, 31, 33 – 35, 39, 53, 55], illetve PS [29]), esetenként pedig egy kristályosodásra hajlamos polimer (pl. IPP [42, 43,

45, 48, 50, 51, 54]) alkotja a folytonos fázist. A korai munkák eredményeiről DUTTA és munkatársainak összefoglaló közleménye [25] ad áttekintést.

A különféle módszerekkel feldolgozott LCP tartalmú keverékekben a FFM kialakulását számos esetben kimutatták [26 – 28]. Ezek a termékek lényegében rövid szálerősítésű in situ kompozitoknak tekinthetők, amelyekben az áramlás irányába rendeződött (uniaxiális orientáció) ultrafinom, néhány μm vastagságú LCP-szálak fejtik ki az erősítő hatást. A LCP-ek fibrillációs hajlama feltehetően kis túlhűthetőségükkel hozható kapcsolatba. Ennek megfelelően a lehűlés során az olvadáspont környezetében a gyors kristályosodás (ömladék-folyadék kristály átmenet) következtében rögzítődik az áramló ömladékben kialakult instabil geometriai forma (folyadékhenger). KISS [26] vizsgálatai szerint a LCP komponens tartalmú keverékek esetében, amelyekben különféle polimerek (poli(éter-szulfon), poli(éter-imid), poliakrilát, poli(butilén-tereftalát), poli(éter-éter-ke-ton), poliacetát, poliamidok, polikarbonát) alkották a folytonos fázist, a LCP teljes mértékben szál formájában diszpergálódott mind az extrúzióval, mind pedig a fröccsöntéssel előállított termékekben. ISAYEV és MODIC [27] ugyancsak FFM kialakulását figyelte meg a PC/LCP keverékek nagy sebességű extrúziója, fröccsöntése és szálhúzásos feldolgozása során, ha az LCP koncentrációja nem haladta meg a 10%-ot. Nagy LCP koncentráció esetén viszont az LCP nagy méretű cseppek formájában oszlik el a mátrixban, aminek következtében ezen termékek törékenyek és szilárdságuk kicsi. A PEEK/LCP keverékek esetében viszont a minorfázis fibrillációja az 1:1 arány keverék-összetételnél volt a legkifejezettebb [36]. A fentiekben tárgyalt rendszerektől eltérően a PC/LCP [35], poli(butilén-tereftalát)/LCP [35], amorf poliamid/LCP [35] és PEEK/LCP [36] keverékek fröccsöntése során csupán a héjrétegben fibrillálódott a minorfázist alkotó LCP-komponens. Ezek az ellentmondásos megfigyelések feltehetően a LCP minőségében fennálló különbségekre és az eltérő feldolgozás-technológiai paraméterekre vezethetők vissza.

Az LCP-fázis fibrillálódási hajlama az extrúziós [33, 37, 39], kapillárextrúziós [30, 31] és ömladékfonási [27, 30, 32] módszerrel feldolgozott és nyújtott termékekben különösen kifejezetten jelenik meg. A FFM kialakulását nagy extrúziós sebesség és rövid fúvóka (vagy kis L/D arány) alkalmazása elősegíti [31, 36]. Mindkét tényező csökkenti az áramló ömladékben kialakult folyadék-hengerek cseppekre való szétesésének valószínűségét. Ugyanígy kedvező hatása van a lehúzási sebesség növelésének is [31]. Ezek a megfigyelések azzal magyarázhatók, hogy a szerszám különböző zónáiban eltérő jellegű áramlási viszonyok uralkodnak. A fúvókába való belépési zónában az ömladék nyújtó igénybevételnek van kitéve, míg a fúvókában a nyíró igénybevétel dominál. A fúvókából való kilépéskor az

áramlási frontok átrendeződnek, ami egy nyújtó feszültség komponens kialakulásához vezet. A szerzők [31, 36] szerint a „break up” fellépése a nyíróáramlás során a legvalószínűbb. Ezért minél rövidebb a tartózkodási idő a fúvókában (illetve a kapillárisban), annál kedvezőbbek a FFM kialakulásának feltételei. Több közleményben [28, 29, 31] arra a következtetésre jutottak, hogy a FFM kialakulásának alapvető feltétele az ömladék nyújtó igénybevétele, illetve nyújtó áramlás kialakulása. Később azonban megállapították [38], hogy a minorfázis fibrillációja tiszta nyíró igénybevétel esetén (extrúzió fúvóka nélkül) is felléphet, de ebben az esetben a minorfázis orientációja kisebb. A nyíró igénybevétel fibrillációt kiváltó hatására vonatkozó feltételezést a fröccsöntött termékekben kialakuló FFM is alátámasztja [18]. A nyírás szerepét a FFM kialakulásában a különböző kutató csoportok tehát eltérő módon ítélik meg. Az LCP tartalmú keverékek esetében is kimutatták, hogy a fázisok viszkozitás arányának jelentős szerepe van a FFM kialakulásában [34, 35]. Abban az esetben ha $\mu > 1$, a FFM csak nagyon nagy feszültségértékek esetén hozható létre [35]. Erdemes megjegyezni, hogy a keverékek viszkozitása a tiszta komponensek értékeihez viszonyítva LCP adagolása esetén anomálishan lecsökkenhet [25, 36, 57].

A FFM kialakulását befolyásoló tényezők között lényeges szerepet játszhat a felületi feszültség és az ömladékrugalmasság is. A felületi feszültség jellemzésére a Taylor-számot szokás használni (Taylor-szám = $\rho / \eta \dot{\gamma} a$, ahol ρ – felületi feszültség, η – viszkozitás, $\dot{\gamma}$ – nyírósebesség, a – cseppátmérő). A kísérleti megfigyelések szerint a fibrilláció csak kis Taylor-szám esetén lép fel [3]. Így pl. megállapították, hogy a nagy felületi feszültség miatt a PA-6/LCP keverékekben FFM nem alakítható ki [35]. Az ömladékrugalmasság a komponensek első normál-feszültségeinek hányadosával (N_{1d}/N_{1m}) jellemezhető. FFM kialakulása akkor várható, ha a fenti hányados lényegesen kisebb, mint 1 [38].

A LCP tartalmú keverékekben az adhézió a fázishatárokon (fázistapadás) általában nem kielégítő. Ezért az in situ kompozitokra jellemző uniaxiális fibrilla elrendeződés esetén, a keresztirányban mért mechanikai jellemzők általában nem érik el a tiszta mátrixnak megfelelő értékeket. Ez a hátrányos tulajdonság kompatibilizátorok adagolása révén mérsékelhető, illetve küszöbölhető ki [48, 53, 58]. A kutatások egy másik új iránya a LCP komponens fibrilláris eloszlásban tartalmazó félkész termékek („prepreg”, granulátum) előállítására, illetve továbbfeldolgozására [48, 54, 59]. Az egyik eljárás során a keveréket nagy lehúzási sebességgel lemezzé extrudálják és ennek következtében a LCP komponens fibrilláris fáziseloszlásban és uniaxiálisan orientálva diszpergálódik a mátrixban. A lemez alakú „prepregből” — az üveg- vagy szénszál erősítésű kompozitokhoz hasonlóan — sajtolással laminált ter-

méket állítanak elő, amelynek egyes rétegeiben eltérő száorientációt alakítanak ki [59]. Egy másik eljárás szerint az extrudált és nagy mértékben nyújtott félkész termékeket, amelyekben a LCP uniaxiálisan orientált fibrilláris formában van diszpergálva, granulálják, majd ezt követően fröccsöntéssel vagy sajtolással dolgozzák fel. Az így nyert termékekben a fibrillák orientációja — eltérően a korábban tárgyaltaktól — nem uniaxiális, hanem statisztikus jellegű, ami izotróp mechanikai tulajdonságokat eredményez [48, 54].

3. Összefoglalás

A FFM-val rendelkező polimerkeverék alapú termékek előállítására, a szerkezet-kialakulási folyamat törvényszerűségeinek feltárása és tulajdonságaik meghatározása a kutatások homlokterében áll. A FFM kialakulása számos tényező — a keverék összetétele, a komponensek ömledékeinek jellemzői (viszkozitás, felületi feszültség, ömledék rugalmasság) valamint a fázis szerkezet kialakulása során uralkodó termomechanikai körülmények (nyíró-, nyújtó- és normál feszültségek, az áramlás jellege és sebessége) — befolyásolja. Fibrilláris fázismorfológia

– egyrészt az extrúzió és a kapillárextrúzió során a belépési szakaszban kialakuló nyújtó-, vagy a kapillárisban fellépő nyíró igénybevétel hatására;

– másrészt a fröccsöntés és extrúzió során a szerszám-falal határos erősen nyírt ömledékzónában;

– harmadrészt nagy fibrillációs hajlamú LCP komponens tartalmú keverékekben

alakulhat ki a termék teljes térfogatában vagy egyes nagy mechanikai igénybevételeknek kitett tartományai-ban (pl. nyírási zóna).

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a munka pénzügyi támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] Kuleznev, V. N.: *Polymer Blends*. Himija, Moszkva, 1980. 82 – 124. old.
- [2] Utracki, L. A.; Favis, B. D.: *Polymer Alloys and Blends*, In: Cheremisinoff N. P. (Ed.): *Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. IV, pp. 121 – 201, M. Dekker Inc., New York, Basel, 1989.
- [3] Robeson, I. M.; Axelrod, R. J.; Vratsanos, M. S.; Kitek, M. R.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 52 1837 (1994).
- [4] Tsebrenko, M. V.; Jacob, M.; Kuchinka, M. Y.; Yudin, A. V.; Vinogradov, G. V.: *Int. J. Polym. Mater.*, 3 99 (1974).
- [5] Ablazova, T. I.; Tsebrenko, M. B.; Yudin, A. V.; Vinogradov, G. V.; Varlikov, B. V.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 19 1781 (1975).
- [6] Tsebrenko, M. B.; Yudin, A. V.; Ablazova T.I.; Vinogradov, G. V.: *Polymer*, 17 831 (1976).
- [7] Tsebrenko, M. B.; Benzar A.I.; Yudin, A. V.; Vinogradov, G. V.: *Vysokomol. Soyedin.*, 21A 830 (1979).
- [8] Tsebrenko M.V.; Rezanova, N. M.; Vinogradov, G. V.: *Polymer Eng. Sci.*, 20 1023 (1980).
- [9] Krasnikova, N. P.; Kotova, E. V.; Vinogradov, G. V.; Pelzbauer, Z.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 22 2081 (1978).
- [10] Krasnikova, N. P.; Dreval, V. A.; Kotova, E. V.; Pelzbauer, Z.: *Vysokomol. Soed. (B)*, 23 378 (1981).
- [11] Dreval, V. E.; Vinogradov, G. V.; Plotnikova, E. P.; Zagubina, M. P.; Krasnikova, N. P.; Kotova, E. V.; Pelzbauer, Z.: *Rheol. Acta*, 22 102 (1983).
- [12] van der Vegt, A. K.; Verbraak C. L. J. A.: *Self-Reinforcing Polymer Blends*. In: „Interactions between Processing Structure and Properties of Polymeric Materials” (Ed. J. C. Seferis and P. S. Theocaris), Elsevier Publ. B.V. Amsterdam 1984, pp. 57 – 60
- [13] Utracki, L. A.; Dumoulin, M. M.; Toma, P.: *Polymer Eng. Sci.*, 26 34 (1986).
- [14] Sakellarides, S. L.; McHugh, A. J.: *Polymer Eng. Sci.*, 27 1662 (1987).
- [15] Tree; McHugh A. J.: *Intern. Polymer Processing, II* 223 (1988).
- [16] D’Orazio, L.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Casale, A.; Filippi, A.; Speroni, F.: *J. Materials Sci.*, 21 989 (1986).
- [17] Ho, W. J.; Salovey, R.: *Polymer Eng. Sci.*, 21 839 (1981).
- [18] Karger-Kocsis, J.; Csikai, I.: *Polymer. Eng. Sci.*, 27 241 (1987).
- [19] Cielo, P.; Favis, B. D.; Maldague, X.: *Polymer Eng. Sci.*, 27 1601 (1987).
- [20] Varga, J.: *J. Materials Sci.*, 27 2557 (1992).
- [21] Lee, M. P.; Hiltner, A.; Baer, E.: *Polymer*, 33 685 (1992).
- [22] Evsatiev, M.; Fakirov, S.: *Polymer*, 33 877 (1992).
- [23] Fakirov, S.; Evstatiev, M.; Schultz, J. M.: *Polymer*, 34 4669 (1993).
- [24] Kunugi, T.: *J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed.*, 20 329 (1982).
- [25] Dutta, D.; Fruitwala, H.; Kohli, A.; Weiss, R. A.: *Polymer Eng. Sci.*, 17 1005 (1990).
- [26] Kiss, G.: *Polymer Eng. Sci.*, 27 410 (1987).
- [27] Isayev, A. I.; Modic, M.: *Polymer Comp.*, 8 158 (1987).
- [28] Blizard, K. G.; Baird, D. G.: *Polymer Eng. Sci.*, 27 653 (1987).
- [29] Weiss, R. A.; Huh, W.; Nicolais, L.: *Polymer Eng. Sci.*, 27 684 (1987).
- [30] Nobile, M. R.; Amendola, E.; Nicolais, L.: *Polymer Eng. Sci.*, 29 244 (1989).
- [31] Kohli, A.; Chung, N.; Weiss, R. A.: *Polymer Eng. Sci.*, 29 573 (1989).
- [32] Bassett, B. R.; Yee, A. F.: *Polymer Composites*, 11 10 (1990).
- [33] Blizard, K. G.; Federici, C.; Federico, O.; Chapoy, L. L.: *Polymer Eng. Sci.*, 22 1442 (1990).
- [34] Beery, D.; Kenig, S.; Siegmans, A.: *Polymer Eng. Sci.*, 31 451 (1991).
- [35] Beery, D.; Kenig, S.; Siegmans, A.: *Polymer Eng. Sci.*, 31 459 (1991).
- [36] Mehta, A.; Isayev, A. I.: *Polymer Eng. Sci.*, 31 971 (1991).

- [37] Verhoogt, H.; Langelaan, H. C.; Van Dam, J.; De Boer, A.: *Polymer Eng. Sci.*, 33 754 (1993).
- [38] Verhoogt, H.; Willems, C. J. R.; Van Dam, J.; De Boer, A.: *Polymer Eng. Sci.*, 34 453 (1994).
- [39] Lin, Q.; Yee, A. F.: *Polymer Comp.*, 15 156 (1994).
- [40] Engberg, K.; Strömberg, O.; Martinsson, J.; Gedde, UTCA W.: *Polymer Eng. Sci.*, 34 1336 (1994).
- [41] Engberg, K.; Ekblad, M.; Werner, P. E.; Gedde, UTCA W.: *Polymer Eng. Sci.*, 34 1346 (1994).
- [42] Qin, Y.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 54 735 (1994).
- [43] Qin, Y.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 54 873 (1994).
- [44] He, J.; Bu W.: *Polymer*, 35 5061 (1994).
- [45] Qin, Y.; Brydon, D. L.; Mather, R. R.; Wardman, R. H.: *Polymer*, 34 1196 – 1201, 1202 – 1206, 3597 (1993).
- [46] Taesler, C.; Kricheldorf, H. R.; Petermann, J.: *J. Materials Sci.*, 29 3017 (1994).
- [47] Sang Hee Jang, Bong Shik Kim: *Polymer Eng. Sci.*, 35 538 (1995).
- [48] Sabol, E. A.; Handlos, A. A.; Baird, D. G.: *Polymer Composites* 16 330 (1995).
- [49] Hsien Yin Tsai, Kyonsuku, Min: *Polymer Eng. Sci.*, 35 619 (1995).
- [50] Handlos, A. A.; Baird, D. G.: *Inter. Polymer Processing*, 11 82 (1996).
- [51] Handlos, A. A.; Baird, D. G.: *Polymer Eng. Sci.*, 36 378 (1996).
- [52] Champagne, M. F.; Dumolin, M. M.; Utracki, L. A.; Szabó, J. P.: *Polymer Eng. Sci.*, 36 1636 (1996).
- [53] Singer, M.; Simon, G. P.; Varley, R.; Nobile, M. R.: *Polymer Eng. Sci.*, 36 1038 (1996).
- [54] Postema, A. R.; Fennis, P. J.: *Macromol. Symp.*, 102 399 (1996).
- [55] Xu, Q.; Leng, Y.; Mai, Y.-W.: *Polymer Eng. Sci.*, 36 769 (1996).
- [56] Choy, C. L.; Lau, K. W. E.; Wong, Y. W.: *Polymer Eng. Sci.*, 36 1256 (1996).
- [57] Siegmann, A.; Dagan, A.; Kenig, S.: *Polymer*, 26 1325 (1985).
- [58] Datta, A.; Chen, H. H.; Baird, D. G.: *Polymer*, 34 759 (1993).
- [59] Isayev, A. I.; Holdengreber, Y.; Viswanathan, R.; Akhtar, S.: *Polymer Composites*, 15 254 (1994).