

УДК 541.64:532.13:537.3

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2021 г. В. А. Жорин^{a,*}, М. Р. Киселев^{b,**}

^a *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

^b *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Исследовали термомеханические свойства образцов полиэтилена высокой плотности ($T_{\text{mт}} = 142^\circ\text{C}$) подвергнутых пластическому деформированию под давлением 0.5–1.0–2.0 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Уменьшение толщины деформированных образцов при нагревании зависит от давления обработки и состояния сжимающих наковален – заземленные или изолированные. УФ-облучение и хранение образцов при комнатной температуре уменьшало эффект вызванный деформированием. Установленные эффекты связывали с существенным влиянием на термомеханические свойства деформированных образцов зарядов, захваченных структурными дефектами, образовавшимися при пластическом деформировании полимера.

Ключевые слова: пластические деформации, высокое давление, полиэтилен высокой плотности

DOI: 10.31857/S0572329921030132

1. Введение. При пластическом деформировании под давлением 0.5–4.0 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена в полиэтилене (ПЭ) регистрировали изменения как в кристаллической фазе, так и в аморфной. По данным ИК-спектроскопии [1] деформирование под давлением приводило к переходу орторомбической структуры ПЭ в триклинную; этот переход был зарегистрирован и рентгеноструктурным методом [2]. По данным ДСК при деформировании в полимере формируются сверхмелкие кристаллиты [3]. О возможности протекания процесса кристаллизации в деформируемом под давлением ПЭ указывают результаты по изучению вязкоупругих свойств полимера [4]. Полное восстановление кристаллической структуры деформированного ПЭ происходило при нагреве до 100°C .

В работе [5] при изучении молекулярной подвижности в деформированных под давлением образцах ПЭ использовали метод спинового зонда и ЯМР-анализ формы спадов свободной индукции. Было установлено общее снижение молекулярной подвижности в аморфной фазе, а также образование областей, плотность которых была выше плотности аморфной фазы в исходном полимере. Такие изменения в аморфной фазе связывали с формированием упорядоченных областей.

Важной характеристикой твердого тела, связанной с процессом пластического деформирования в микрообластях, является микротвердость. Для материалов с однородной структурой она не зависит от глубины вдавливания индентора в образец. В случае неоднородных образцов, например, слоистых структур это правило нарушается. Микротвердость существенно зависит от структуры твердого тела – рост количества структурных дефектов в металлах приводит к увеличению микротвердости.

В работе [6, 7] измеряли микротвердость образцов ПЭВП, деформирование которых под давлением проводили с наложением магнитного поля направленного перпендикулярно плоскости течения. Оказалось, что микротвердость таких образцов была существенно меньше, чем в образцах, обработанных под давлением без приложения магнитного поля. В работе [8] образцы ПЭВП деформированные под давлением на несколько минут помещали в постоянное магнитное поле. После такой “магнитной обработки” величина микротвердости образцов была существенно ниже, чем в исходном образце. Магнитное поле по своему энергетическому воздействию не может оказать прямого влияния на структуру твердого тела, а только на поведение зарядов в твердом теле.

Структурные дефекты в твердых телах являются ловушками для электронов. При пластическом деформировании количество структурных дефектов в твердых телах увеличивается. В то же время воздействие высокого давления усиливает инжекцию электронов из металла наковален в деформируемый полимер, увеличивая, таким образом, число зарядов, которые могут быть захвачены структурными дефектами [9, 10]. По завершению деформирования и снятия давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из материала образца, а часть останется. Это подтверждают проведенные в работах [11, 12] измерения термостимулированных токов на образцах ПЭВП деформированных под давлением.

Ячейка высокого давления по сути дела является конденсатором – между двумя металлическими наковальнями (обкладки конденсатора) помещен диэлектрик (полиэтилен). Процессы, протекающие в таком конденсаторе, будут зависеть от того, в каком состоянии находятся обкладки – заземленном, когда заряды могут стекать, или изолированном, когда заряды сохраняются.

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что при пластическом деформировании под высоким давлением в ПЭ происходит перестройка, как в кристаллических, так и в аморфных областях. Наряду с изменениями в надмолекулярной структуре происходит захват инжектированных электронов структурными дефектами – это приводит к существенным изменениям электрофизического состояния полимера. При нагревании в полимере протекают релаксационные процессы, приводящие как к восстановлению надмолекулярной структуры, так и к изменению электрофизического состояния полимера.

Представляет интерес изучение физико-механических свойств ПЭСВМ деформированного под высоким давлением при нагревании таких образцов в зависимости от условий обработки.

2. Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования был выбран порошкообразный сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ПЭСВМ) с температурой плавления $T_m = 141^\circ\text{C}$ и энтальпией плавления $170 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Обработке под давлением подвергали также смеси ПЭСВМ-10 мас. % антрацена, янтарной кислоты, медного комплекса фталоцианина, адамантана, пентаэритрита, ацетиленовой сажи; смеси ПЭСВМ-10 мас. % низкомолекулярного компонента готовили в ступке. Для получения пленки исходного полимера порошкообразный полимер прессовали при температуре 180°C в течение 10 мин, а охлаждали при комнатной температуре. Деформированию под давлением 0.5–2.0 ГПа и комнатной температуре в ячейке высокого давления типа наковален подвергали порошкообразный полимер и порошкообразные смеси ПЭСВМ-низкомолекулярный компонент. Обработку под давлением проводи-

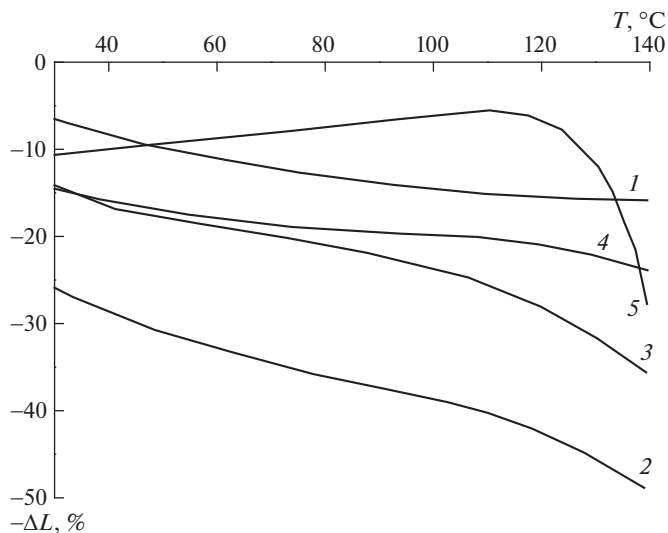


Рис. 1. Уменьшение толщины образцов (ΔL , %) при нагревании: исходный полимер (1); после пластического деформирования под давлением 1 ГПа (2), повторный нагрев деформированного образца (3), нагрев деформированного образца через сутки (4)

ли на наковальнях из закаленной стали ХВГ и твердого сплава ВК6. Образцы после обработки под давлением представляли собой прозрачные диски диаметром 20 мм (кроме смеси с сажей); для термомеханического исследования выбирали полимер из кольца 10–20 мм. Термомеханические измерения проводили на анализаторе ТМА Q 400 фирмы Intertech Corporation с расширительным микрозондом диаметром 2.54 мм; нагрузка на зонд составляла 2 г; измерения проводили в температурном диапазоне 35–140°C, а скорость подъема температуры составляла 20 град · мин⁻¹.

3. Результаты и их обсуждение. На зависимости толщины образца от температуры (термограмме) исходного ПЭСВМ монотонное снижение толщины начиналось при 35°C, продолжалось до 140°C и достигало 15% (рис. 1). Известно, что при нагревании образцов полиэтилена высокой плотности в диапазоне 0–150°C происходит монотонное снижение как плотности [13], так и модуля упругости [14].

После пластического деформирования под давлением 1 ГПа все образцы были наэлектризованы и прилипали к рукам. Термограмма деформированного ПЭСВМ шла значительно ниже термограммы исходного полимера, а уменьшение толщины при 140°C достигало 48–49%. При повторном нагреве деформированного образца, следовавшем сразу после охлаждения до комнатной температуры, термограмма до 120°C шла выше, чем в исходном образце; уменьшение толщины (ΔL) в деформированном образце при 120°C составило 9%, а в исходном – 15%. При дальнейшем увеличении температуры снижение толщины ускорялось, и при 140°C достигало 28%.

При хранении деформированного образца при комнатной температуре в течение суток в материале протекали релаксационные процессы, приводившие к тому, что термограмма такого образца располагалась выше термограммы образца, полученной сразу после деформирования (рис. 1).

В деформированных образцах и при комнатных условиях и, тем более, при нагреве протекают процессы, приводящие к восстановлению надмолекулярной структуры. Релаксационные процессы приведут к уменьшению числа электронов в структурных

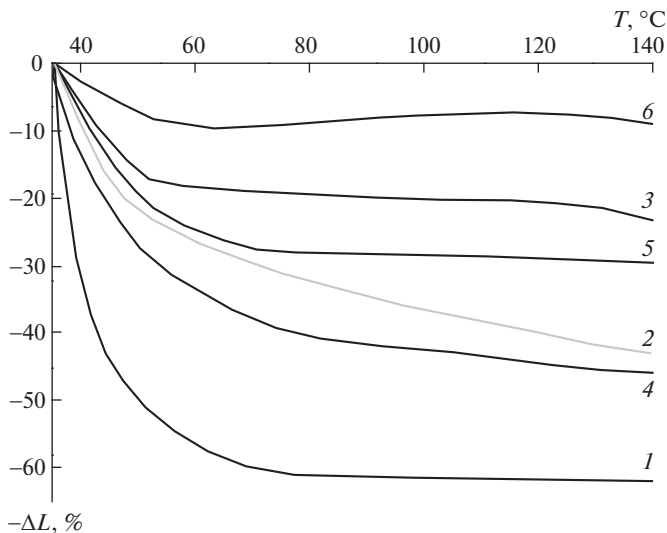


Рис. 2. Уменьшение толщины образцов ($\Delta L, \%$) при нагревании после деформирования под давлением 0.5 ГПа (1), 1.0 ГПа (2), 2.0 ГПа (3); под давлением 1.0 ГПа на наковальнях ХВГ-ХВГ (2), ВК6-ВК6 (4), ХВГ-ВК6 (5); деформирование под давлением 1 ГПа на наковальнях ХВГ-ХВГ в изолированном режиме (6)

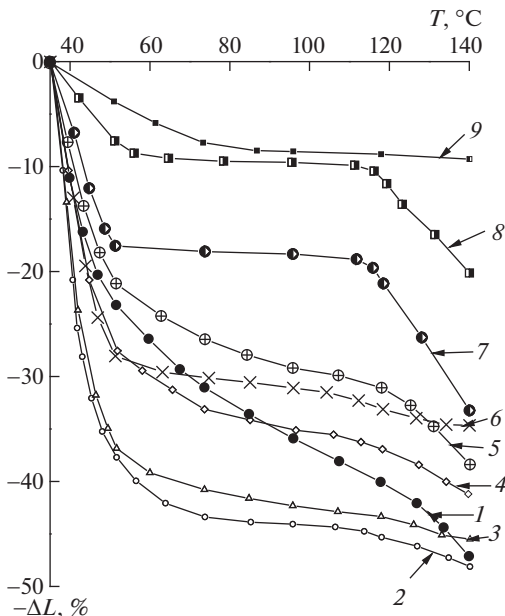


Рис. 3. Уменьшение толщины образцов ($\Delta L, \%$) при нагревании в смесях содержащих 10 масс. % добавок после деформирования под давлением 1 ГПа: полимер без добавок (1), антрацен (2), янтарная кислота (3), фталоцианиновый комплекс меди (4), углерод (5), фенолфталеин (6), алмаantan (7), пентаэритрит (8), исходный ПЭСВМ (9), повторный нагрев образца с углеродом (9)

ловушках. Таким образом, уменьшение ΔL в образцах как при хранении при комнатных условиях, так и при отжиге может быть связано как с изменениями в надмолекулярной структуре (кристаллической и аморфной фазах), так и в электронной подси-

Таблица 1

P , ГПа	$-\Delta L$, %				
	заземленные	изолированные	$-\Delta L$, %	t	УФ
0.5	61	12	35	1	30
1.0	36	8	21	10	19
2.0	20	6	13	30	10

стеме деформированного полимера. Для того, чтобы разделить влияние этих двух факторов на исследуемый процесс, деформированный образец подвергли УФ-облучению с энергией 2.5 эВ в течение 10 мин так как согласно данным работ [15, 16] при УФ-облучении полимеров происходит выбивание электронов из ловушек.

Термограмма УФ-облученного образца проходила лишь несколько ниже термограммы исходного ПЭСВМ. Следует также обратить внимание на то, что в диапазоне 35–100°C, термограмма деформированного полимера через сутки хранения совпадала с термограммой деформированного УФ-облученного полимера. УФ-облучение по уровню своего энергетического воздействия на вещество не может изменить надмолекулярную структуру полимера, но оказывает влияние на количество и поведение захваченных зарядов в деформированном полимере. Таким образом, оказывая влияние на электронную подсистему, удается изменить свойство, которое обычно связывают с состоянием надмолекулярной структуры.

При нагревании полимера до температур близких к T_m происходит восстановление надмолекулярной структуры. При этом из материала образца выходят структурные дефекты с захваченными зарядами. При повторном нагреве такого образца значения ΔL в диапазоне температур 80–130°C были даже меньше, чем в исходном полимере.

Описанные результаты были получены на образцах, обработку которых под давлением проводили на заземленных наковальнях. Для сравнения обработку под давлением 1 ГПа на паре стальных наковален провели в изолированном режиме. Для этого наковальни изолировали от массы прессы с помощью листов бумаги толщиной 0.5–1.0 мм. Термограмма такого образца лежала значительно выше термограммы образца, обработанного на заземленных наковальнях (рис. 2). Таким образом, состояние “обкладок конденсатора” (заземленные-изолированные) оказывает сильное влияние на физико-механические свойства деформированного полимера.

На рис. 2 приведены термограммы образцов ПЭСВМ деформированных при разных давлениях. Наибольшие значения $\Delta L = 60$ –61% были зарегистрированы уже при 80–100°C в полимере, обработанном под давлением 0.5 ГПа. После обработки под давлением 2.0 ГПа значение ΔL при 100°C составило 20%; т.е. при увеличении давления обработки значение ΔL приближалось к значению в исходном полимере.

Термограммы образцов, обработанных при всех выбранных давлениях на изолированных наковальнях, лежали выше термограмм образцов обработанных на заземленных наковальнях. Значения ΔL при 100°C после обработки при разных давлениях в изолированном варианте в 3.5–5 раз меньше, чем при обработке на заземленных наковальнях (табл. 1).

В табл. 1 приведены значения $-\Delta L$ для образцов ПЭСВМ деформированных при разных давлениях (P , ГПа) в заземленном и изолированном режимах; после хранения при комнатных условиях ($-\Delta L$, % – $t_{\text{хранения}}$ в сутки), а также после УФ-облучения.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в образцах при комнатной температуре протекают релаксационные процессы, приводящие к уменьшению ΔL ; относительные изменения ΔL практически совпадают для разных давлений обработки (0.5 ГПа –

61/35 = 1.7; 1.0 ГПа – 36/21 = 1.7; 2.0 ГПа – 20/13 = 1.5). Такое совпадение величин ΔL может быть связано с тем, что основные релаксационные процессы протекают в деформированных образцах уже в течение первых суток после завершения обработки под давлением.

Релаксационные процессы при УФ-облучении приводят к двукратному снижению ΔL по сравнению со свежеприготовленным образцом – эти изменения немного больше, чем при релаксации в комнатных условиях.

Следует отметить, что различие в величинах ΔL при 100°C для образцов, обработку которых под давлением 0.5 и 2.0 ГПа проводили на заземленных наковальнях, а затем такие образцы выдерживали при комнатной температуре, а также подвергали УФ-облучению, составило 2.7–3.0 раза. В то же время для образцов, обработанных при разных давлениях на изолированных наковальнях, разница составила 2 раза.

Таким образом, релаксационные процессы в деформированном полимере протекают как при нагревании, так и при комнатной температуре при длительном хранении, а также при УФ-облучении.

При совместном воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций на твердые тела с разным типом химической связи в образцах увеличивается количество структурных дефектов, являющихся ловушками зарядов. По данным рентгеноструктурного анализа это проявляется в уменьшении размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Минимальное значение ОКР в наших условиях достигается при угле поворота наковален 400–500 град. Увеличении давления деформирования также приводит к уменьшению размеров ОКР; наиболее сильно этот эффект проявляется при давлениях обработки до 2 ГПа. Наряду с этим при увеличении давления обработки усиливается процесс инжекции электронов из металла наковален в диэлектрик. Таким образом, при пластическом деформировании под высоким давлением увеличивается как количество структурных ловушек для носителей тока, так и количество инжектированных электронов, часть из которых может быть захвачена структурными ловушками.

Представлял интерес вопрос о том, можно ли в условиях данной методики изменить и количество структурных дефектов, и количество инжектированных электронов, и как это отразится на величине ΔL . Для ответа на этот вопрос образцы полимера начинали деформировать под давлением 2 ГПа и при угле поворота наковален 300 град, не прекращая деформирования, начинали снижать давление (режим “деформирование при снижении давления”). По мере снижения давления из образца выходили структурные дефекты с большим количеством захваченных электронов; при этом снижалось количество дефектов, а также количество захваченных зарядов из-за ослабления процесса инжекции. Суммарный угол поворота при такой обработке не превышал 600–700 град, а значение ΔL в диапазоне 80–120°C составило 14%, т.е. мало отличалось от величины в исходном полимере.

Известно, что физико-механические свойства полимеров возрастают при увеличении молекулярной массы до определенного предела и после этого не меняются. В работе [17] было показано, что деформирование под давлением приводит к снижению молекулярной массы полимера: если в исходном полиэтилене молекулярная масса составляла $10^{6.7}$, то после обработки под давлением 0.5 ГПа она снижалась до $10^{6.6}$, а после 2.0 ГПа – до $10^{6.4}$. Такие изменения молекулярной массы вряд ли могут существенно повлиять на физико-механические свойства полимера.

Описанные выше результаты были получены на образцах, обработку которых под давлением проводили на наковальнях из стали ХВГ. Для изучения влияния материала наковален (материала “обкладок конденсатора”) на свойства деформированного полимера обработку под давлением 1 ГПа провели на наковальнях из твердого сплава ВК6 и на паре разнородных наковален – ХВГ-ВК6. Сплав ВК6 превосходит по твердо-

сти сталь ХВГ и, кроме того, работа выхода электрона для твердого сплава выше, чем для стали.

Как видно из данных приведенных на рис. 2 термограмма полимера, обработанного на твердосплавных наковальнях, идет несколько ниже термограммы образца, обработанного на стальных наковальнях. В то же время термограмма образца, обработанного на паре разнородных наковален (сталь ХВГ–твердый сплав ВК6), в диапазоне 80–140°C лежит значительно выше термограмм образцов, обработанных на однородных наковальнях.

Таким образом, величина ΔL в деформированных образцах ПЭСВМ зависит от материала наковален, давления обработки, процедуры обработки (снижение давления при деформировании).

Повлиять на заряды в полимере можно, вводя в него различные добавки. При пластическом деформировании под высоким давлением в смесях уменьшаются размеры гетерогенных областей. Этот процесс сопровождается формированием протяженной межфазной границей, на которой локализуются заряды – образуются двойные электрические слои. Кроме того, согласно данным работы [18] межфазные границы, обладают повышенной атомарно-молекулярной подвижностью.

На рис. 3 приведены термограммы смесей ПЭСВМ с 10 мас. % различных органических соединений и углерода (ацетиленовая сажа) после деформирования под давлением 1 ГПа. Для всех выбранных добавок T_m были значительно выше 140°C. Значения ΔL в смесевых образцах лежали в широких пределах: от 42–44% в смесях с антраценом и янтарной кислотой до 9% в смеси с пентаэритритом. Представляет интерес сопоставить результаты, полученные для смесей, с результатами для ПЭСВМ: пентаэритрит – исходный ПЭСВМ = 9–13%; адамантан – ПЭСВМ после 2 ГПа = 19–20%; фенолфталин, сажа – ПЭСВМ наковальни ХВГ-ВК = 29–31%–29%; медный комплекс фталоцианина – ПЭСВМ после 1 ГПа = 35–36%; антрацен, янтарная кислота – ПЭСВМ наковальни ВК-ВК = 42–44%–42%.

Образец смеси с углеродом подвергали повторному нагреву. В этом случае термограмма лежала выше термограммы исходного ПЭСВМ (рис. 3).

Химические соединения, выбранные в качестве добавок к ПЭСВМ, в обычных условиях различаются по строению и химическим свойствам. Так пентаэритрит – это четырехатомный спирт, гидроксильные группы которого, образуют водородные связи. Близкий к нему по величине ΔL малоактивный адамантан имеет сферически симметричную молекулу. Двухосновная янтарная кислота в ряду органических кислот является одной из наиболее активных и образует водородные связи. Антрацен – устойчивое химическое соединение, значение ΔL для смесей которого мало отличается от ΔL для смеси с янтарной кислотой, сильно электризуется при перетирании в ступке. Сажа является электропроводящим материалом. Близким компонентом к саже по величине ΔL является фталоцианин меди, электропроводность которого при деформировании под давлением 1 ГПа возрастает в 10^6 раз, приближаясь по проводимости к хорошим металлам [19].

Следует также отметить, что все вещества, выбранные в качестве добавок, при обработке под давлением 1 ГПа не испытывают химических превращений.

При нагревании исходного ПЭСВМ происходит уменьшение толщины полимерной пленки, которое при 100°C составляет $\Delta L = 13\%$. В результате деформирования под давлением в полимере формируются дефекты, способные захватывать электроны, как инжестрированные в полимер из металла наковален, так и образовавшиеся при деструкции полимера. Таким образом, в определенной мере пластические свойства деформированного полимера могут определяться структурными дефектами с захваченными электронами. Пластическое деформирование полимера под давлением 1 ГПа на заземленных наковальнях приводит к возрастанию ΔL до 36% – образец становится как бы более пластичным. УФ-облучение выбивает из образца может быть только

часть захваченных структурными дефектами зарядов. При этом значение ΔL уменьшается до 19%, т.е. образец теряет часть своих пластических свойств, приближаясь к исходному полимеру.

При нагреве до 140°C в деформированном образце происходит восстановление надмолекулярной структуры. При повторном нагрева такого образца (отожженное состояние) значение ΔL при 100°C составило 7% – это меньше, чем в исходном образце.

Разница между $\Delta L = 36\%$ в образце, обработанном под давлением 1 ГПа и $\Delta L = 7\%$ в отожженном образце составляет 29%. Увеличение ΔL в результате УФ-облучения составляет 17%. Таким образом, можно сказать, что вклад в увеличение пластичности в деформированном образце на 58.6% связан с присутствием в образцах локализованных зарядов. Разница между ΔL в облученных образцах и в отожженном состоянии составляет 12% – это может означать, что увеличение пластичности деформированного образца на 41.4% связано со структурными изменениями.

Заключение. Для понимания процессов проходящих в смесевых образцах при деформировании под давлением и приводящих к изменениям термомеханических свойств, необходимо принимать во внимание ряд факторов. В деформированных бicomпонентных смесях количество структурных дефектов в каждом из компонентов значительно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ. В смесевых образцах при деформировании возникает разветвленная межфазная граница, на которой формируются двойные электрические слои. Разноименные заряды на противоположных поверхностях могут приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия, оказывая, таким образом, влияние на термомеханические свойства образцов. Компоненты, способные образовывать водородные связи, также могут оказать влияние на межмолекулярные связи. Образующиеся при деформировании активные свежевысвобожденные поверхности на частицах органической добавки могут оказать влияние на процесс формирования надмолекулярной структуры полимера – эпитаксиальный рост кристаллитов. Необходимо также учитывать, что добавки могут при пластическом деформировании менять свои электрофизические и химические свойства.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-0003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макрономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С. Структурные изменения в полиолефинах при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677–2680.
2. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. Структура полиолефинов, подвергнутых пластическому течению в условиях высокого давления // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692–1698.
3. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. Калориметрическое исследование изменений в кристаллических полимерах и их смесях, вызванных совместным воздействием высоких давлений и сдвиговых деформаций // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953–959.
4. Бадаев А.С., Жорин В.А., Перепечко И.И., Ениколопан Н.С. Вязкоупругие свойства полиэтилена после пластического течения под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1148–1151.
5. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. Молекулярная подвижность в полиэтилене после пластического течения под давлением // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311–1315.
6. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. Изменение микротвердости полиэтилена и полипропилена в результате пластического течения под высоким давлением // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1035–1039.

7. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. Влияние электрофизических факторов на микропластические свойства некоторых полиолефинов, формируемые в процессе пластического течения под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1998. Т. 358. № 4. С. 502–504.
8. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. Влияние магнитной обработки на микротвердость полиэтилена и полипропилена // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1213–1215.
9. Ениколопан Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. Новое высокопроводящее состояние композиций металл-полимер // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1400–1403.
10. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. Влияние высокого давления на положение дна зоны проводимости диэлектриков и возможная физическая природа высокопроводящего состояния композиций металл-полимер // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 364–367.
11. Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В. Электрические заряды, формируемые при пластическом течении под высоким давлением // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163–2169.
12. Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В. Термостимулированные токи в полиэтилене высокой плотности и его смесях с различными компонентами после пластического деформирования под высоким давлением // Пластические массы. 2013. № 10. С. 18–21.
13. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов. Киев, Визша школа. С. 102.
14. Майгельдинов И.А., Цюр К.И. Термомеханические свойства кристаллических полимеров // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 2. С. 243–250.
15. Никольский В.Г., Алфимов М.В., Бубен Н.Я. Изменение спектров ЭПР при оптическом отбеливании облученных органических веществ // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2797–2798.
16. Никольский В.Г. Изменение термолюминесценции облученного полиэтилена при освещении монохроматическим светом // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 3. С. 271–273.
17. Жорин В.А. Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559–578.
18. Галиханов М.Ф., Лучихина Т.А. Электретные свойства смесей полиэтилена высокой плотности и полистирола // Журн. прикл. хим. 2006. Т. 79. № 7. С. 1163–1167.
19. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. Роль дативного π -эффекта в механизме электропроводности металлокомплексов фталоцианинов в условиях высокого давления и сдвиговых деформаций // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 499–450.