

ОБ АВТОКОЛЕВАНИЯХ ПРИ ИСТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ ИЗ КАПИЛЛЯРА

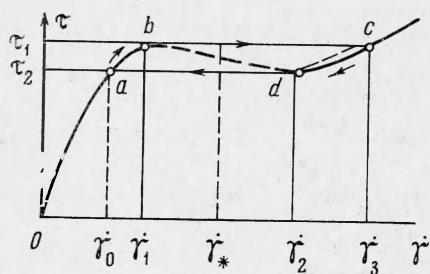
A. B. Каракин, A. I. Леонов

(Москва)

Строится теория автоколебаний при истечении полимерных расплавов, которая качественно согласуется с экспериментом. В основу этой теории принимаются установленные в работах [1,2] факты о неоднозначности кривых расход — перепад давления, а также о скимаемости полимера, проявляющейся весьма сильно в резервуаре, из которого расплав попадает в капилляр.

Явлению разрушения расплава в настоящее время посвящена достаточно большая литература. Суть явления заключается в том, что при перепадах давления, выше некоторых критических, струя полимерного расплава, выдавливаемого из капилляра, перестает быть гладкой; на ней появляются различного рода регулярные и нерегулярные перетяжки, узлы и т. д.

В последнее время появился ряд экспериментальных работ [1-3], в которых для одного частного случая истечения полимера из капилляра сформулирована ясная качественная картина явления. В этих экспериментальных работах исследования проводились в изотермическом режиме на так называемом вискозиметре «постоянного расхода».



Фиг. 1

Экспериментально наблюдаемая интегральная кривая течения в капиллярном вискозиметре по данным [1-3] качественно представлена на фиг. 1. Здесь величина $\tau = pa/2l$ — напряжение сдвига на стенке капилляра, $\dot{\gamma} = 4Q/\pi a^3$ — среднеинтегральная скорость сдвига в капилляре, p — давление на входе в капилляр (за вычетом атмосферного), Q — объемный расход жидкости. По сути дела кривая $\tau - \dot{\gamma}$ фиг. 1 представляет собой кривую расход — давление для данного материала и, как будет ясно ниже, для данного капилляра. Следует отметить, что для расплавов полимеров протяженность интервала (τ_1, τ_2) составляет от одного до двух порядков изменения $\dot{\gamma}$, в то время как интервал изменения $\dot{\gamma}$ на участке (τ_1, τ_2) составляет в лучшем случае десяток процентов от величины τ_2 . Вследствие этого область неоднозначности кривой $\tau - \dot{\gamma}$ в ряде работ остается незамеченной, хотя и отмечается существование «горизонтального» участка на кривой.

Появление неоднозначности на интегральной кривой течения часто связывают с наличием скольжения полимерного расплава вдоль стенки капилляра. Простой анализ приводит к следующему выражению, связывающему величину $\dot{\gamma}$ с τ , скоростью скольжения $u(\tau)$ и «функцией течения» $f(\tau)$, определяющей неньютоновские свойства материала в блоке (T — температура)

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{a} u(\tau, T) + \frac{4}{\tau^3} \int_0^\tau f(x, T) x^2 dx = \gamma_s + \gamma_m. \quad (1)$$

Формула (1) позволяет экспериментально отделить (меняя радиус капилляра a при $\tau = \text{const}$) скользовую скорость γ_m от скорости γ_s , обусловленной пристенным скольжением. Оказалось [2], что вклад величины γ_s в выражение для $\dot{\gamma}$ может составлять до 70—80%, что позволяет сделать вывод о том, что пристенное скольжение имеет доминирующую роль в рассматриваемом механизме автоколебаний¹ [4]. Проскальзывание полимера

¹ В работе [4] содержится утверждение, что «падающий участок» на фиг. 1 может быть обусловлен «падающим участком» на истинной кривой течения $f(\tau)$. Это утверждение неверно. Можно легко показать, что неоднозначность на кривой $f(\tau)$ приводит к появлению гистерезисного участка на интегральной кривой $\tau(\dot{\gamma})$, причем обе ветви этой гистерезисной кривой монотонно возрастают.

Прибор представляет из себя осесимметричную систему последовательно соединенных цилиндров — большого резервуара радиуса R , длины L и малого капилляра радиуса a , длины l , причем $a \ll R$, $l \ll L$. В резервуаре с постоянной скоростью U движется поршень, вытесняющий расплав полимера из резервуара в капилляр. Измерялось во времени давление на входе в капилляр и расход полимерного расплава. Показано, что в некотором интервале значений $U_1 < U < U_2$ расплав начинает вытекать из капилляра рывками, синхронно с которыми изменяется регистрируемое давление. В этом случае на экструдате отчетливо видны достаточно резкие изменения диаметра.

мера у стенки подтверждается также прямыми экспериментами с графитовыми капиллярами [5], где отмечалось наличие графитовых вкраплений на поверхности экструдата. С этой точки зрения максимум на зависимости $\tau(\gamma')$ легко объясним, так как он полностью обусловлен максимумом зависимости $\tau(u)$, который хорошо известен при трении высокоэластических материалов. Молекулярная модель трения высокоэластических полимеров была предложена в работе [6]. Здесь же будем считать кривую $\tau(\gamma')$ заданной.

В работе [4] указано также, что кривая $\tau(\gamma')$ (фиг. 1) почти не зависит от величины абсолютного гидростатического давления, что на первый взгляд противоречит известным зависимостям коэффициента трения высокоэластических материалов от нормального давления. Однако следует отметить, что указанная зависимость для «твёрдых» полимеров объясняется увеличением площади фактического контакта с увеличением нормального давления. В случае жидкотекущего полимера площадь фактического контакта почти полностью совпадает с площадью номинального контакта, чем и объясняется указанная независимость параметров пристенного скольжения от гидростатического давления.

Еще одно любопытное обстоятельство было отмечено в работе [3], где опыты проводились на расплатах полиэтиленов высокой плотности с различными молекулярно-весовыми распределениями. При увеличении отношения $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle = k$ (M_w — средневесовой, M_n — среднечисловой молекулярные веса) участок неоднозначности, определяемый кривой $abcd$ на фиг. 1, уменьшался и при $k > 30$ его экспериментально обнаружить не удавалось. Поскольку величина k служит мерой ширины молекулярно-весового распределения [7], то указанные факты свидетельствуют о подавлении максимума на зависимости $\tau(u)$ с увеличением ширины молекулярно-весового распределения полимера.

Цикл автоколебаний, обнаруженных в [1-3], состоит в движении изображающей точки на фазовой плоскости $\tau - \gamma'$ по контуру $abcd$ в направлении, указанном на фиг. 1 стрелками, если номинальная среднепротяжная скорость сдвига $\dot{\gamma}' = 4UR^2a^{-3}$ (определенная по скорости поршня U) лежит в интервале (γ_1', γ_2') . Отмеченное обстоятельство для несжимаемого материала может иметь место только в том случае, если в капилляре в процессе автоколебаний образуются весьма большие полости. Более разумная гипотеза была выдвинута в [1,2], где было указано, что изменение γ' в процессе автоколебаний связано со сжимаемостью полимера в резервуаре. Действительно, хотя при давлениях ~ 100 атм (которые имеют место в реальных случаях) объемная деформация составляет 1–2%, однако это изменение объема полимера в резервуаре может быть сравнимо с объемом капилляра, так как объем резервуара на порядки больше объема капилляра.

Рассмотрим теперь количественные характеристики автоколебаний. Уравнение баланса массы в системе имеет вид

$$\int_{V(t)} \rho(x, t) dv + \int_{v_0} \rho(x, t) dv = \rho_0 (V_0 + v_0) - \rho_0 \int_0^t Q(\xi) d\xi \quad (2)$$

Здесь $V(t)$ — объем полимера в резервуаре под поршнем, $V_0 = \pi R^2 L$ — начальный объем полимера под поршнем, $v_0 = \pi a^3 l$ — объем капилляра, ρ_0 — плотность полимера в недеформированном состоянии ($t = 0$), $Q(t)$ — объемный расход полимера в выходном сечении капилляра. В (2) предположено, что полимер выходит из капилляра с плотностью ρ_0 .

В дальнейшем задачу будем решать в гидравлическом приближении, заменяя распределение плотности полимера в капилляре средним между ρ_0 и плотностью полимера в резервуаре $\rho(t)$, и пренебрегая пространственным распределением плотности в объеме резервуара. В этом случае получим из (2) приближенное выражение

$$\rho(t) \left(V(t) + \frac{v_0}{2} \right) \approx \rho_0 \left(V_0 + \frac{v_0}{2} \right) - \rho_0 \int_0^t Q(\xi) d\xi$$

Учтем теперь, что $V(t) \gg v_0$ практически до самого окончания процесса выдавливания полимера. В этом случае последняя формула упростится

$$\rho(t) V(t) \approx \rho_0 V_0 - \rho_0 \int_0^t Q(\xi) d\xi \quad (3)$$

В дальнейшем ограничимся схемой релаксационных (достаточно медленных, как следует из [1-3]) автоколебаний. При этом всеми быстрыми процессами в системе (быстрые инерционные колебания, быстропротекающие объемные релаксационные процессы и т. п.) будем пренебрегать. Будем пренебрегать также вязкостным трением в резервуаре, так как диссипация в резервуаре на порядки меньше диссипации в капилляре.

Далее имеем

$$V(t) = V_0 - \pi R^2 Ut + Jp, \quad \varepsilon \equiv -1 + \rho(t) / \rho_0 = \beta p \quad (4)$$

Здесь J — податливость стенок резервуара, β — сжимаемость полимера. Величина сжимаемости $\beta \sim 10^{-10} \text{ см}^2/\partial n$ для жидкотекущих полимеров (поэтому при обычных давлениях экструзии $\varepsilon \ll 1$) и убывает с ростом температуры [8] как $1/T$.

Подставляя (4) в (3), получим уравнение, связывающее p и Q ; дифференцируя это уравнение по времени и заменив p и Q через τ и γ' , получим

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\pi a^3}{4V_0} \frac{\tau_0 (\gamma_*' - \gamma') + \gamma_*' \tau}{1 + \lambda - Ut/L} \quad (5)$$

$$\tau_0 = a(2l\beta)^{-1}, \quad \gamma' = 4Q(\pi a^3)^{-1}, \quad \gamma_*' = 4UR^2a^{-3}, \quad \lambda = J\beta^{-1}V_0^{-1}$$

Заметим, что в уравнении (5) пренебрегли квадратичным по τ членом, содержащим весьма малый множитель $J\beta$. В случае, когда $\tau_0(\gamma_*' - \gamma') \gg \gamma_*' \tau$, из (5) будем иметь

$$\frac{d\tau}{dt} \approx \frac{\pi a^3}{4V_0} \frac{\tau_0 (\gamma_*' - \gamma')}{1 + \lambda - Ut/L} \quad (6)$$

Выражение (6) получено из полуэмпирических соображений в работе [2]; на основании его были вычислены значения производной $d\tau/dt$ в начале циклов, с точностью до 10% совпавшие с экспериментально наблюдаемыми.

Для расчета автоколебаний необходимо дополнить уравнение (5) некоторым реологическим уравнением, связывающим величины τ и γ' . Такое уравнение в рамках указанных выше приближений можно записать в виде

$$\theta \frac{d\tau}{dt} + \tau = \Phi(\gamma') \quad (7)$$

В уравнении (7) учитываются, таким образом, сдвиговые релаксационные процессы, причем, вообще говоря $\theta(\gamma')$. Уравнение (7) в дальнейшем используется на участках ab и cd (фиг. 1), поэтому аппроксимируем эту зависимость следующим образом:

$$\theta(\gamma') = \begin{cases} \theta_1 & (\gamma_*' < \gamma' < \gamma_1') \\ \theta_2 & (\gamma_2' < \gamma' < \gamma_3') \end{cases} \quad (8)$$

Совершенно аналогично аппроксимируем зависимость $\varphi(\gamma')$ на участках ab и cd двумя прямолинейными отрезками

$$\varphi(\gamma') = \begin{cases} \eta_1 (\gamma' - \gamma_0') + \tau_2 & (\gamma_0' < \gamma' < \gamma_1') \\ \eta_2 (\gamma' - \gamma_2') + \tau_2 & (\gamma_2' < \gamma' < \gamma_3') \end{cases} \quad \left(\eta_1 = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\gamma_1' - \gamma_0'}, \quad \eta_2 = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\gamma_3' - \gamma_2'} \right) \quad (9)$$

Разрешая (7) с учетом (8) и (9) относительно γ' с помощью двузначной функции $\varphi^{-1}(\gamma')$ подставляя полученное значение в (5), после простых преобразований будем иметь уравнения относительно τ

$$\left[\theta_k + \frac{4V_0 \eta_k}{\pi a^3 \tau_0} \left(1 + \lambda - \frac{Ut}{L} \right) \right] \frac{d\tau}{dt} + \left(1 - \frac{\eta_k \gamma_*'}{\tau_0} \right) \tau = \eta_k (\gamma_*' - \gamma_k') + \tau_2 \quad (10)$$

$$\eta_k = \begin{cases} \eta_1 & \gamma_*' < \gamma' < \gamma_1' \\ \eta_2 & \gamma_2' < \gamma' < \gamma_3' \end{cases}, \quad \gamma_k' = \begin{cases} \gamma_0' & \theta_1 (\gamma_0' < \gamma' < \gamma_1') \\ \gamma_2' & \theta_2 (\gamma_2' < \gamma' < \gamma_3') \end{cases}$$

Уравнения (10) описывают зависимости $\tau(t)$, соответствующие движению изображающей точки по участкам ab и cd фазовой плоскости $\tau - \gamma'$. При этом в (10) учитывается нестационарность автоколебательного движения расплава полимера, возникающая из-за движения поршня в резервуаре.

Пусть в момент t_0 изображающая точка на фазовой плоскости $\tau - \gamma'$ попадает в точку a (фиг. 1). Введем безразмерные переменные и параметры

$$\xi = \frac{t - t_0}{\theta_1}, \quad y = \frac{\tau}{\tau_2}, \quad y_0 = \frac{\tau_1}{\tau_2} > 1, \quad a_k = s_k + \frac{4V_0 \eta_k s_k}{\pi a^3 \theta_k \tau_0} \left(1 + \lambda - \frac{Ut_0}{L} \right) \quad (11)$$

$$b_k = \frac{4V_0 \eta_k s_k U}{\pi a^3 \theta_k L}, \quad c_k = 1 - \frac{\eta_k \gamma_*'}{\tau_0}, \quad d_k = 1 + \frac{\eta_k}{\tau_2} (\gamma_*' - \gamma_k')$$

$$s_1 = 1 \text{ (на ab)}, \quad s_2 = \theta_2 / \theta_1 \text{ (на cd)}$$

В (11) использованы обозначения η_k , θ_k , γ_k' из (10). С помощью (11) уравнения (10) перепишем в виде

$$(a_k - b_k \xi) \frac{dy}{d\xi} + c_k y = d_k \quad (12)$$

Пусть $\zeta_n^{(1)}$ — фаза n -го цикла, соответствующая возрастанию $y(\xi)$ от значения $y = 1$ до значения $y = y_0$ (участок ab на фиг. 1), $\zeta_n^{(2)}$ — фаза n -го цикла, соответствующая убыванию $y(\xi)$ от значения $y = y_0$ до значения $y = 1$ (участок cd на фиг. 1), тогда $\zeta_n = \zeta_n^{(1)} + \zeta_n^{(2)}$ — период n -го цикла.

Обозначим через $y_n^{(1)}$ — возрастающий, а через $y_n^{(2)}$ — убывающий участки функции $y_n(\xi)$ на n -м периоде. Тогда решение уравнений (12), удовлетворяющее естественным условиям

$$y_n^{(1)} = 1 \text{ при } \xi = \xi_{n-1} = \sum_{k=1}^{n-1} \zeta_k, \quad y_n^{(2)} = y_0 \text{ при } \xi = \xi_{n-1} + \zeta_n^{(1)} \quad (\xi_0 = 0) \quad (13)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} y_n^{(1)} &= \frac{d_1}{c_1} - \left(\frac{d_1}{c_1} - 1 \right) \left(\frac{a_1 - b_1 \xi}{a_1 - b_1 \xi_{n-1}} \right)^{c_1/b_1}, \quad \xi_{n-1} < \xi < \xi_{n-1} + \zeta_n^{(1)} \\ y_n^{(2)} &= \frac{d_2}{c_2} + \left(y_0 - \frac{d_2}{c_2} \right) \left[\frac{a_2 - b_2 \xi}{a_2 - b_2 (\xi_{n-1} + \zeta_n^{(1)})} \right]^{c_2/b_2}, \quad \xi_{n-1} + \zeta_n^{(1)} < \xi < \xi_n \end{aligned} \quad (14)$$

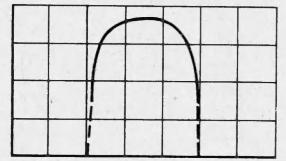
Во всех реальных вискозиметрах капиллярного типа всегда выполнено условие $\tau_0 \gg \eta_k \gamma_*$, если $\gamma_1 < \gamma_* < \gamma_2$. Тогда из (11) следует, что $c_k > 0$. Отсюда из (14) имеем: для возрастания $y_n^{(1)}$ необходимо $d_1 > c_1$, что вследствие (11) всегда имеет место. Из второй формулы (14) имеем: для убывания $y_n^{(2)}$ необходимо $y_0 c_2 > d_2$. Подставляя в это неравенство значения y_0 , c_2 и d_2 из (11), приходим к эквивалентному условию убывания $y_n^{(2)}$

$$\gamma_* < \gamma_3 (1 + \tau_1 / \tau_0)^{-1}$$

Так как $\tau_1 \ll \tau_0$ в реальных капиллярных вискозиметрах, то последнее условие можно считать выполненным, если $\gamma_1 < \gamma_* < \gamma_2$.

Из (13) и (14) нетрудно получить рекуррентную зависимость для безразмерных фаз автоколебаний

$$\begin{aligned} \zeta_n^{(1)} &= \left[1 - \left(\frac{d_1 - c_1 y_0}{d_1 - c_1} \right)^{b_1/c_1} \right] \left(\frac{a_1}{b_1} - \sum_{k=1}^{n-1} \zeta_k \right) \\ \zeta_n^{(2)} &= \left[1 - \left(\frac{c_2 - d_2}{c_2 y_0 - d_2} \right)^{b_2/c_2} \right] \left(\frac{a_2}{b_2} - \sum_{k=1}^{n-1} \zeta_k - \zeta_n^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (15)$$



Фиг. 2

Из (15) следует, что период автоколебаний линейно уменьшается со временем, что соответствует эксперименту [2,3]. Выражение для безразмерного периода n -го цикла легко получается из решения системы (15) и имеет вид

$$\begin{aligned} \zeta_{n+1} &= \left(\frac{d_1 - c_1 y_0}{d_1 - c_1} \right)^{nb_1/c_1} \left(\frac{c_2 - d_2}{c_2 y_0 - d_2} \right)^{nb_2/c_2} \left\{ \frac{a_1}{b_1} \left[1 - \left(\frac{d_1 - c_1 y_0}{d_1 - c_1} \right)^{b_1/c_1} \right] \left(\frac{c_2 - d_2}{c_2 y_0 - d_2} \right)^{b_2/c_2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_2}{b_2} \left[1 - \left(\frac{c_2 - d_2}{c_2 y_0 - d_2} \right)^{b_2/c_2} \right] \right\} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (16)$$

Рассмотрим теперь зависимость периода колебаний от номинальной осредненной по диаметру капилляра скорости сдвига γ_* . Заметим, что в реальных капиллярных приборах поршень движется весьма медленно поэтому период колебаний меняется весьма слабо и почти постоянен в течение достаточно большого промежутка времени. Последнее обстоятельство имеет место только тогда, когда $b_k \ll 1$. Поэтому достаточно рассмотреть зависимость первого периода колебаний ζ_1 от γ_* в условиях $b_1, b_2 \ll 1$. В этих же условиях, очевидно, имеем

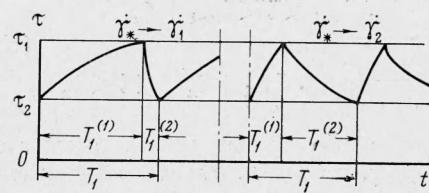
$$\eta_k \gamma_k \tau_0^{-1} \ll 1, \quad c_k \approx 1, \quad U t_0 L^{-1} \ll 1$$

Тогда, переходя формально к пределу при $b_k \rightarrow 0$ в выражении для ζ_1 в (16) с учетом вышесказанного и подставляя вместо a_k , d_k их значения из (11) с учетом $c_k \rightarrow 1$, получим приближенное равенство для размерного периода колебаний $b_1 = \theta_1 \zeta_1$

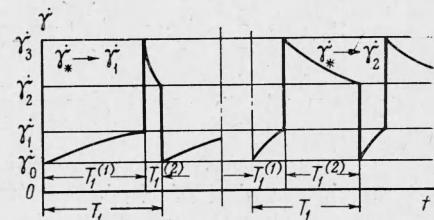
$$T_1 \approx \left[\theta_1 + \frac{4V_0(\tau_1 - \tau_2)(1 + \lambda)}{\pi a^3(\gamma_1 - \gamma_0)\tau_0} \right] \ln \frac{\gamma_* - \gamma_0}{\gamma_* - \gamma_1} + \left[\theta_2 + \frac{4V_0(\tau_1 - \tau_2)(1 + \lambda)}{\pi a^3(\gamma_3 - \gamma_2)\tau_0} \right] \ln \frac{\gamma_3 - \gamma_*}{\gamma_2 - \gamma_*} \quad (17)$$

Зависимость от γ_* круговой частоты колебаний $\omega = 2\pi T_1^{-1}$, получаемая из (17), имеет вид, представленный на фиг. 2. Эта зависимость полностью (за исключением концевых точек $\gamma_* = \gamma_1$ и $\gamma_* = \gamma_2$, где формула (17) не точна и необходимо использовать уточненное выражение (16)) соответствует экспериментальным данным [2, 3]. В правой части формулы (17) первое слагаемое представляет собой приближенное выражение для первой фазы автоколебательного цикла $T_1^{(1)}$, второе слагаемое — выражение для второй фазы цикла $T_1^{(2)}$. Тогда из (17) следует, что отношение $T_1^{(1)} / T_1^{(2)}$ монотонно меняется с изменением γ_* так, что когда γ_* близка к γ_1 имеем $T_1^{(1)} > T_1^{(2)}$, а когда γ_* близка к γ_2 , то $T_1^{(1)} < T_1^{(2)}$. Отмеченное обстоятельство также полностью соответствует упомянутым экспериментальным данным.

Качественная форма зависимостей $\tau(t)$ и $\dot{\gamma}(t)$ в интервале автоколебаний $\gamma_1 < \gamma_* < \gamma_2$ представлена на фигурах 3 и 4 и полностью совпадает с экспериментально наблюдаемыми кривыми [2, 3].



Фиг. 3



Фиг. 4

Если $\gamma_* < \gamma_1$ или $\gamma_* > \gamma_2$, то автоколебаний в указанном режиме ($U = \text{const}$) не будет. При этом из (10) следует, что если $\gamma_* < \gamma_1$ или $\gamma_* > \gamma_2$, то функция $\tau(t)$ монотонно возрастает. Если же $\gamma_2 < \gamma_* < \gamma_3$, то функция $\tau(t)$ имеет один максимум и выходит на стационарный режим при $t \rightarrow \infty$. Это также полностью соответствует эксперименту [2].

Следует отметить, что наличие пристенного скольжения нарушает условия теплобмена расплава со стенками капилляра и может вызвать ряд других побочных эффектов, обуславливающих изменение структурных параметров расплава (например, кристаллизацию каучукоподобных полимеров в результате ориентации в пристенной области и т. д.). Однако в [2] показано, что этими эффектами с точностью до нескольких процентов можно пренебречь.

Таким образом, приведенная теория полностью подтверждает справедливость гипотезы авторов работы [2] о причинах автоколебаний в режиме $U = \text{const}$. Однако следует отметить, что неустойчивые режимы течения наблюдаются также и в режиме $p = \text{const}$ на так называемых капиллярных вискозиметрах «постоянного давления». В этом режиме явление неустойчивости не описывается в рамках предложенной достаточно грубой теоретической схемы. Таким образом, вопрос о причинах этого вида неустойчивости остается открытым.

Поступила 21 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Lupton J. M. Flow of Polymer Melts. Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser., 1964, vol. 60, No. 49.
2. Lupton J. M., Regester J. W. Melt Flow of Polyethylene at High Rates. Polymer Engng. and Sci., 1965, vol. 5, No. 4.
3. Mengerholz R. W. Oscillating Flow Behavior of High-Density Polyethylene Melts. J. Appl. Polymer Sci., 1967, vol. 11, No. 5.
4. Tordella J. P. Unstable Flow of Molten Polymers: A Second Site of Melt Fracture. J. Appl. Polymer Sci., 1963, vol. 7, No. 7.
5. Huseby T. W. Hypothesis on a certain flow instability in polymer melts. Trans. Soc. Rheol., 1966, vol. 10, No. 1.
6. Буевич Ю. А., Леонов А. И. К теории сухого трения каучукоподобных материалов. ПМТФ, 1965, № 6.
7. Бреслер Р. С. Е., Ерусламский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.—Л., «Наука», 1965.
8. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М., Госхимиздат, 1962.