

Расчет вязкости полимерных расплавов, основанный на измерении возвращенной высокоэластической деформации (вязкость полимеров, связанная с возвращенной деформацией)

V. I. KARTSOVNIK^{a)}, R. WORLITSCH^{b)}, F. HERRMANN^{a)}, YU. TSOGLIN^{a)},

^{a)}KIW-Gesellschaft e.V., Bautzner Str. 20, HH, 01099 Dresden, Germany;

^{b)}RHEOTEST Messgeräte Medingen GmbH, Rödertalstr.1, 01458 Ottendorf-Okrilla, Germany

На основе модели течения полимеров с учетом сил энтропийной упругости растянутых макромолекул в рамках концепции Эйринга выведены соотношения между скоростью сдвига, напряжением сдвига, вязкостью и восстановленной высокоэластической деформацией. Уменьшение энергии активации течения на величину, пропорциональную восстановленной высокоэластической деформации, приводит к экспоненциальному падению вязкости с ростом скорости сдвига; эта нелинейная зависимость вязкости от скорости сдвига (и напряжения сдвига) определяется как аномалия вязкости полимеров. Измерение возвращения деформации после прекращения течения полимеров в режиме постоянного напряжения или скорости сдвига на ротационном вискозиметре подтвердило соблюдение теоретических зависимостей.

Ключевые слова: аномалия вязкости, энергия активации течения, восстановленная высокоэластическая деформация, теория вязкого течения Эйринга, энтропийная упругость макромолекул.

I. ВВЕДЕНИЕ

Нелинейная зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига наблюдается при течении большинства полимерных сред – расплавов и растворов полимеров и

Address correspondence to Vladimir I. Kartsovnik, Bunsenstr. 9, 01139 Dresden, Germany.

E-mail: ykartsovnik@googlemail.com

Other e-mails; Mr. Roland Worlitsch: worlitsch@rheotest.de, Mr. Franz Hermann:

Hanzmannferr@web.de, Dr. Ju. Tsoglin: uit.tsoglin@gmx.de

называется аномалией вязкости^[1]. Она выражается в уменьшении эффективной, или кажущейся (apparent), вязкости η , определяемой как отношение измеренных в эксперименте напряжения сдвига τ к скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

Согласно термоактивационной теории течения жидкостей Френкеля^[2] элементарный акт процесса течения жидкости заключается в перескоке молекулы жидкости в результате флуктуации тепловой энергии из одного положения равновесия в другое, в соседнее свободное место – «дырку», с преодолением барьера потенциальной энергии. Для этого перескока требуется определенная энергия активации E_0 . По теории вязкого течения Эйринга^[3] внешняя сила τ , приходящаяся на 1 см^2 , обеспечивает течение жидкости, воздействуя на кинетическую единицу (атом, молекулу, молекулярный сегмент полимерной цепи), перескакивающую в вакансию – «дырку», в процессе течения материала. Это приводит к уменьшению энергии активации на величину, пропорциональную приложенной силе τ . Исходя из теории скоростей процессов^[4] Эйринг выводит для неньютоновского течения полимеров или таких систем с жесткой структурой, как гели, лиофильные золи и стекла, следующую формулу зависимости вязкости от напряжения сдвига:

$$\eta = B\tau \exp\left(\frac{E_0 - b\tau}{k_B T}\right) \quad (2)$$

где B - предэкспоненциальный множитель, E_0 - энергия активации, определяемая высотой потенциального барьера в отсутствие влияния внешней силы, b - коэффициент, имеющий размерность объема, k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура.

II. НАБЛЮДЕНИЯ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ

При сравнительно небольшом диапазоне изменения скорости или напряжения сдвига удается представить ход кривых течения в соответствии с формулой Eyring (2). Однако, при расширении диапазона скоростей сдвига кривые течения существенно отклонялись от этой зависимости. Поэтому были предприняты попытки обобщения формулы Эйринга с учетом наличия в аномально-вязких жидкостях различных типов молекулярно-кинетических единиц, обладающих разными характерными размерами и разными величинами времени релаксации. Такие многопараметрические уравнения лучше описывали ход кривых течения, но применялись как эмпирические^[1]. Но основное принципиальное ограничение применимости формулы Эйринга связано с тем, что ее вывод относится к описанию свойств чистовязкой жидкости, без учета таких фундаментальных свойств полимеров, как вязкоупругость и обратимая (reversible) высокоэластическая деформация. Между тем подавляющее большинство низкомолекулярных жидкостей подчиняются закону течения Ньютона и не имеют аномалий вязкости, присущих практически всем полимерным расплавам и растворам.

Поэтому для объяснения аномалии вязкости были предложены различные теории, описывающие течение полимерных систем.^[1,5] Отсутствие теории аномалии вязкости, которая количественно хорошо согласуется с экспериментом, привело также к использованию множества эмпирических формул.^[1]

III. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Мы предлагаем другое объяснение аномалии вязкости полимерных систем. Для этого в схеме Эйринга^[3], учитывающей воздействие внешней силы на снижение потенциального барьера при переходе молекулярно-кинетической единицы в вакансию, в новое положение равновесия, следует указать не изолированную молекулярно-кинетическую единицу, а макромолекулярную цепочку с валентными связями. Молекулярно-кинетические единицы цепи могут при течении перескакивать через потенциальный барьер в новое положение равновесия, сохраняя химическую структуру цепи. В потоке под действием внешних сил в жидкости возникает градиент скорости потока. Из-за этого, полимерные цепи вытянуты вдоль потока. [6] Такое растяжение цепи приводит к возрастанию энтропийной упругости цепи, что хорошо известно из статистической теории высокоэластичности^[7].

Можно предположить в связи с этим, что на атомы растянутой вдоль течения макромолекулы действует сила энтропийной упругости цепи во время ее тепловых колебаний, и тем большая, чем сильнее развернута цепь от равновесного для данной температуры размера макромолекулярного клубка. Именно эта сила f_e , воздействует на молекулярно-кинетическую единицу полимерной цепи, перепрыгивающую на расстояние λ в результате тепловых флуктуаций в «дырку» (см. схему на рис.1), что приводит к уменьшению энергии активации потенциального барьера перехода в новое положение равновесия.

Для простоты рассуждения примем, что растянутая макромолекула лежит вся в плоскости 1, которая движется на величину деформации сдвига γ под действием внешней силы τ с некоторой скоростью $\dot{\gamma}$ относительно ниже лежащей плоскости 2. В соответствии со схемой Эйринга^[3] течения жидкости на рис.1 схематически показан переход молекулярно-кинетической единицы полимерной цепи (белый кружок) в свободную вакансию, обозначенную на рисунке крестиком и находящуюся на расстоянии λ . Кинетические единицы для конформации растянутой полимерной цепи, стремящейся свернуться в клубок, в более вероятную для данной температуры конформацию, показаны на рисунке соединенными друг с другом черными кружками. Серыми кружками обозначены кинетические единицы соседних макромолекул.

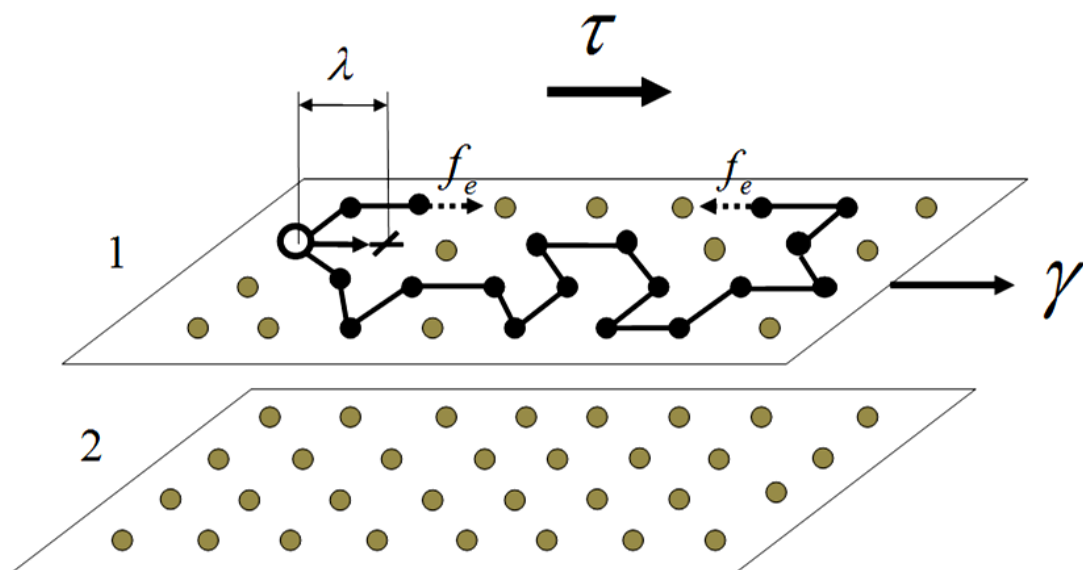


Рис.1 Схема, иллюстрирующая переход молекулярно-кинетической единицы растянутой полимерной цепи в новое равновесное положение при течении двух разделенных плоскостей жидкости с разными скоростями относительно друг друга.

Однако в расплаве полимера, как и в любой жидкости, внешнее напряжение обеспечивает течение за счет передачи от внешнего тела к жидкости импульсов силы при столкновении атомов и молекулярных групп в ходе теплового движения атомов. Непосредственное воздействие внешней силы на атомы и молекулы возможно при наличии прочных межатомных связей, например, валентных связей полимерной цепи, по которым может передаваться упругая сила в соответствии с законом Гука. Такое воздействие на атомы полимера может осуществлять сила энтропийной упругости f_e растянутой полимерной цепочки. Именно эта сила, а не внешняя сила τ может облегчить перескок атома или молекулярно-кинетической единицы макромолекулы в вакансию, в новое положение равновесия. При этом кинетическая единица приобретает дополнительную энергию, когда она достигает вершины энергетического барьера на расстоянии $\frac{1}{2}\lambda$. Эта дополнительная энергия, на величину которой и уменьшается потенциальный барьер перехода в новое положение равновесия в направлении течения, будет равна $f_e \frac{1}{2}\lambda$.

Исходя из того, что непосредственной силой, сообщаящей кинетической единице дополнительную энергию для преодоления барьера при перескоке в вакансию является сила энтропийной упругости f_e , а не τ , запишем в экспоненте формулы Эйринга (2) уменьшение энергии активации на величину этой дополнительной энергии:

$$\eta = B\tau \exp\left(\frac{E_0 - \frac{1}{2}\lambda f_e}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Из статистической теории высокоэластической деформации известно, что сила энтропийной упругости макромолекулы f_e , пропорциональна расстоянию r между концами макромолекулярного клубка^[7,8]:

$$f_e = \frac{3k_B T}{Nl^2} r \quad (4)$$

где N - число звеньев в цепи, l - длина звена.

Увеличение упругости каучука с ростом температуры экспериментально подтвердило энтропийный характер упругости макромолекул,^[7] Кроме того, рассмотрение процессов деформирования и течения полимерных материалов привело также к необходимости учета влияния зацепления и переплетения макромолекулярных цепей при их взаимном перемещении. Т.е. учета флуктуаций сетки физических связей^[1,8,9]. Такие связи, а тем более, химические связи между макромолекулами, приводят к появлению больших обратимых высокоэластических деформаций γ_e , в том числе и в ходе течения расплавов и растворов полимеров^[9,10]. При этом изменение конформаций больших отрезков цепи между узлами в ходе деформации сетки, так же как увеличение расстояния между концами цепи r , приводит к увеличению силы энтропийной упругости материала. А величины r по определению пропорциональны величинам обратимых высокоэластических деформаций γ_e : $r = a\gamma_e$, где a - коэффициент пропорциональности (имеет размерность длины, если γ_e - безразмерна).

При течении расплава полимера в стационарном режиме течения при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ длина растянутой цепи r , величина которой задана этой скоростью, определяет величину силы энтропийной упругости f_e по формуле (4). Т.е. энергия активации E_0 в формуле (2) будет уменьшаться на величину, пропорциональную обратной высокоэластической деформации γ_e :

$$\eta = B\tau \exp\left(\frac{E_0 - \delta\gamma_e}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Здесь $\delta = \frac{1}{2}\lambda \frac{3k_B T}{Nl^2} a$ - активационный коэффициент, имеющий размерность энергии, а B , E_0 , k_B , и T - как ранее были определены.

Величину обратной высокоэластической деформации γ_e можно определить по величине возвращаемой деформации расплава после остановки вращающейся плоскости (конуса) ротационного вискозиметра при отсоединении ротора от двигателя. Такую возвращаемую деформацию можно называть восстановленной или возвращенной деформацией γ_e .

Принимая, что предэкспоненциальный множитель в формуле Эйринга (2) равен $B = \frac{1}{A}$ и учитывая уравнение (5), уравнение (1) можно выразить следующим образом:

$$\eta = \frac{\tau}{A \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\gamma_e}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

где скорость сдвига:

$$\dot{\gamma} = A \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\gamma_e}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Формулы (6) и (7) выражают соотношения между вязкостью η и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ и величиной возвращенной высокоэластической деформации γ_e полимерных цепей, растягивающихся в ходе течения полимерных расплавов или растворов при заданной величине напряжения сдвига, τ . На этом основании можно предположить^[11], что аномалия вязкости связана с уменьшением энергии активации течения полимеров ($E_0 - \delta\gamma_e$) на величину, пропорциональную возвращенной высокоэластической деформации γ_e .

Исходя из уравнения (6) для напряжения сдвига τ при течении полимеров в жидком состоянии можно записать:

$$\tau = \eta \cdot A \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\gamma_e}{k_B T}\right) \quad (8)$$

Логарифмирование выражений (6) – (8) приводит их к виду:

$$\ln \eta = (\ln \tau - \ln A + \frac{E_0}{k_B T}) - \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e \quad (9)$$

$$\ln \dot{\gamma} = (\ln A - \frac{E_0}{k_B T}) + \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e \quad (10)$$

$$\ln \tau = (\ln \eta + \ln A - \frac{E_0}{k_B T}) + \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e \quad (11)$$

Если зависимость вязкости от обратной деформации γ_e соответствует уравнению (5), то должны соблюдаться линейные соотношения (9) - (11) — между величинами логарифмов вязкости, напряжения сдвига и скорости сдвига полимерных жидкостей и величинами возвращенных, высокоэластических деформаций.

Проверку применимости формул (9) – (11) можно сделать при определении высокоэластической возвращенной деформации γ_e при исследовании течения полимерных систем в широких интервалах напряжений и скоростей сдвига.

Для определения энергии активации E_0 и предэкспоненциальных множителей в уравнениях (9) – (11) можно использовать температурные зависимости логарифмов вязкости, скоростей и напряжений сдвига из этих уравнений. Для разных температур при значениях $\gamma_e = 0$ будем иметь следующие соотношения:

$$\ln \eta = (\ln \tau - \ln A) + \frac{E_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

$$\ln \dot{\gamma} = \ln A - \frac{E_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

$$\ln \tau = (\ln A + \ln \eta) - \frac{E_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Для проверки соотношений (5) – (14), базирующихся на предложенных молекулярной модели и механизме аномалии вязкости полимерных жидкостей, было проведено измерение возвращенной высокоэластической деформации γ_e при течении полимерного расплава с помощью ротационного вискозиметра.

Для измерения γ_e измерялось напряжение сдвига τ полимерного расплава при различных заданных постоянных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ для разных температур $T^{\circ}K$ в течение определенного времени, для того, чтобы выйти на режим стационарного течения. Затем вращение конуса ротора останавливалось таким образом, чтобы ротор был свободен от внешних усилий, и его повороты зависели лишь от деформаций расплава полимера в обратном направлении за счет сворачивания растянутых полимерных цепей. Т.е. после остановки вращения ротора измерялась релаксация, или восстановление деформации.

В качестве ротационного вискозиметра использовался прибор Rheometer RN4 фирмы Rheotest Medingen GmbH.

Измерения вязкости проводились на измерительной системе конус-плоскость с диаметром конуса 36 мм и углом 5° . Температура поддерживалась с точностью до $0,1^{\circ}C$. Данные по измерению скорости сдвига и напряжения сдвига передавались на компьютер и обрабатывались по специальной программе с расчетом скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в обратных секундах, возвращенной деформации γ_e в долях единицы, напряжения сдвига τ в паскалях и вязкости η в Па*сек.

В экспериментах на ротационном вискозиметре RheometerRN4 измерялась вязкость расплава для полистирола марки PSC 1540 (AS) Crystal Polystyrene (TotalS.A, France), с индексом течения расплава 12 г/10мин (Meltflowindex (200°C-5kg) (ASTM D1238G). Скорость сдвига задавалась в интервале от $0,01 \text{ с}^{-1}$ до 10 с^{-1} . Время вращения ротора варьировалось от 30 секунд при больших скоростях вращения ротора до 30 минут при малых скоростях деформации сдвига. Величина общей деформации сдвига при постоянной скорости сдвига варьировалась от десятков единиц сдвига до ста единиц. После остановки ротора и его освобождения от внешних сил время наблюдения за его обратным вращением составляло, как правило, 300 секунд. Измерения вязкого течения полимеров проводились при 10^0 интервалах температур от 180^0C , до 220^0C .

После остановки вращения ротора наблюдалось возвращенная деформация полимерного расплава. На Рис.2 представлена зависимость возвращенной деформации γ_e от времени обратного вращения ротора для ПС при 190^0 , после вращения с заданной скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 0,012 \text{ с}^{-1}$, с напряжением сдвига $\tau = 114,3 \text{ Па}$ и величиной пройденной деформации сдвига $\gamma = 1,135$. Величина возвращенной деформации полистирола в данном опыте после выхода на равновесие составила 5,2%.

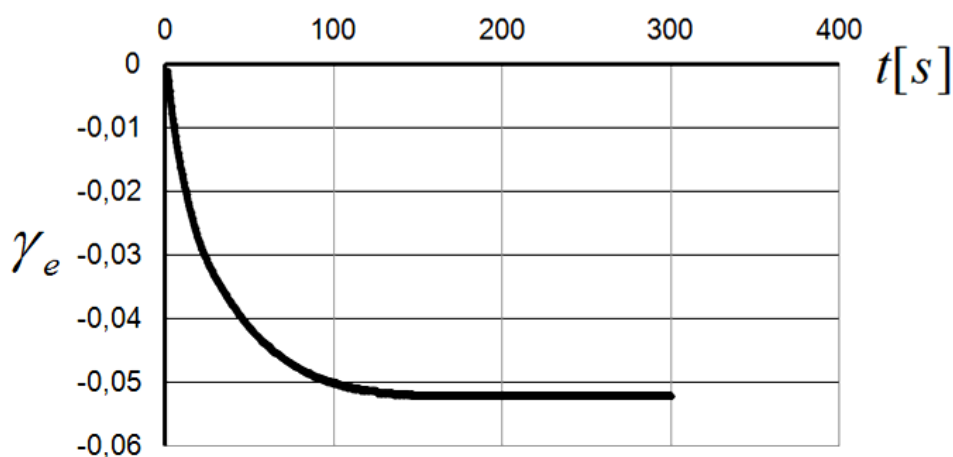


Рис.2 Зависимость возвращенной деформации γ_e от времени для полистирола при 190^0C , после остановки вращения ротора со скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 0,012 \text{ с}^{-1}$.

Для оценки выполнения соотношений (9) – (14) в серии опытов с ПС были измерены значения обратной высокоэластической деформации γ_e для заданных постоянных скоростей сдвига $\dot{\gamma}$. Эти скорости варьировались в интервале от $0,01 \text{ с}^{-1}$ до 10 с^{-1} при

разных температурах. На рис.3 показано соотношение между γ_e и $\ln \dot{\gamma}$ для полистирола при температуре 190°C . Для ряда скоростей сдвига для оценки воспроизводимости экспериментов измерения γ_e повторялись дважды (см. двоянные точки на графике рис. 3). Из рис.3 видна как воспроизводимость экспериментальных точек для ряда скоростей сдвига, так и хорошая линейризация соотношения между возвращенными высокоэластическими деформациями γ_e и логарифмами скоростей сдвига $\ln \dot{\gamma}$. Коэффициент корреляции линейной регрессии равен 0,9954. Такую линейную зависимость возвращенной деформации γ_e от логарифма скорости сдвига $\ln \dot{\gamma}$ можно записать также в виде уравнения:

$$\gamma_e = \frac{k_B T}{\delta} \left(\frac{E_0}{k_B T} - \ln A \right) + \frac{k_B T}{\delta} \ln \dot{\gamma} \quad (15)$$

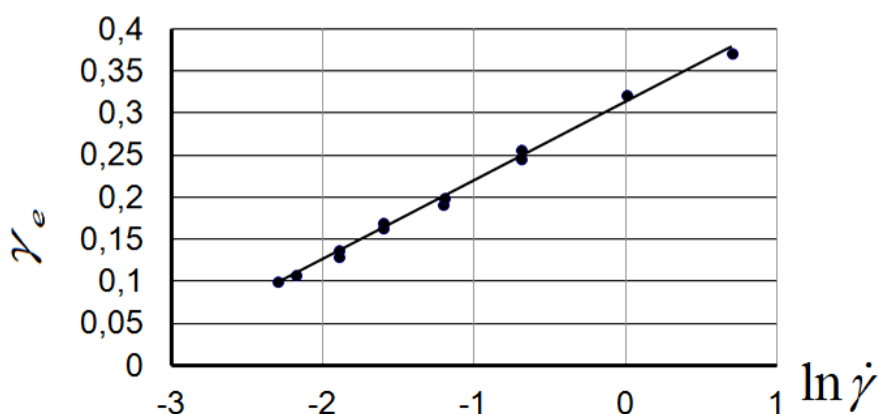


Рис.3 Соотношение между возвращенной высокоэластической деформацией γ_e и логарифмом скорости сдвига $\ln \dot{\gamma}$ для полистирола при 190°C при скоростях сдвига: $0,100\text{s}^{-1}$; $0,113\text{s}^{-1}$; $0,150\text{s}^{-1}$; $0,150\text{s}^{-1}$; $0,201\text{s}^{-1}$; $0,201\text{s}^{-1}$; $0,299\text{s}^{-1}$; $0,300\text{s}^{-1}$; $0,500\text{s}^{-1}$; $0,500\text{s}^{-1}$; $1,00\text{s}^{-1}$; $2,00\text{s}^{-1}$.

Линейный участок для соотношений между логарифмами скорости сдвига $\ln \dot{\gamma}$ и возвращенной высокоэластической деформации γ_e наблюдался для всех экспериментов с полистиролом (рисунок 3) при средних скоростях сдвига от $0,1\text{c}^{-1}$ до 2c^{-1} .

Для тех же скоростей сдвига, что указаны на рис. 3 были измерены также напряжения сдвига τ . Соотношения между возвращенными высокоэластическими деформациями γ_e и логарифмами напряжения сдвига $\ln \tau$ показаны на рис. 4.

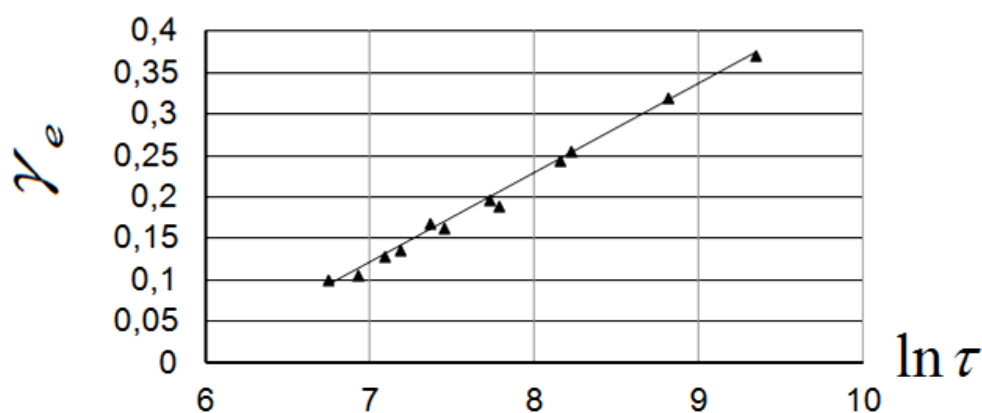


Рис. 4 Соотношение между возвращенной деформацией γ_e и логарифмом напряжения сдвига $\ln \tau$ для полистирола при 190°C измеренные при постоянных скоростях сдвига, указанных на рис.3.

Таким образом, измерения возвращенных высокоэластических деформаций γ_e на ротационном вискозиметре позволяют определить линейные соотношения между ними и логарифмами скоростей и напряжений сдвига в области аномалии вязкого течения полимерных расплавов. И рассчитать по формулам (9) – (11) угловые коэффициенты δ при величине высокоэластической деформации γ_e , а также предэкспоненциальные множители в этих уравнениях.

Для расчета энергии активации течения E_0 , например, по уравнениям (12) – (14), необходимо измерить величины скоростей и напряжений сдвига и возвращенной деформации при разных температурах. На Рис.5 приведен пример зависимостей логарифма вязкости от возвращенной деформации при трех разных температурах для полистирола.

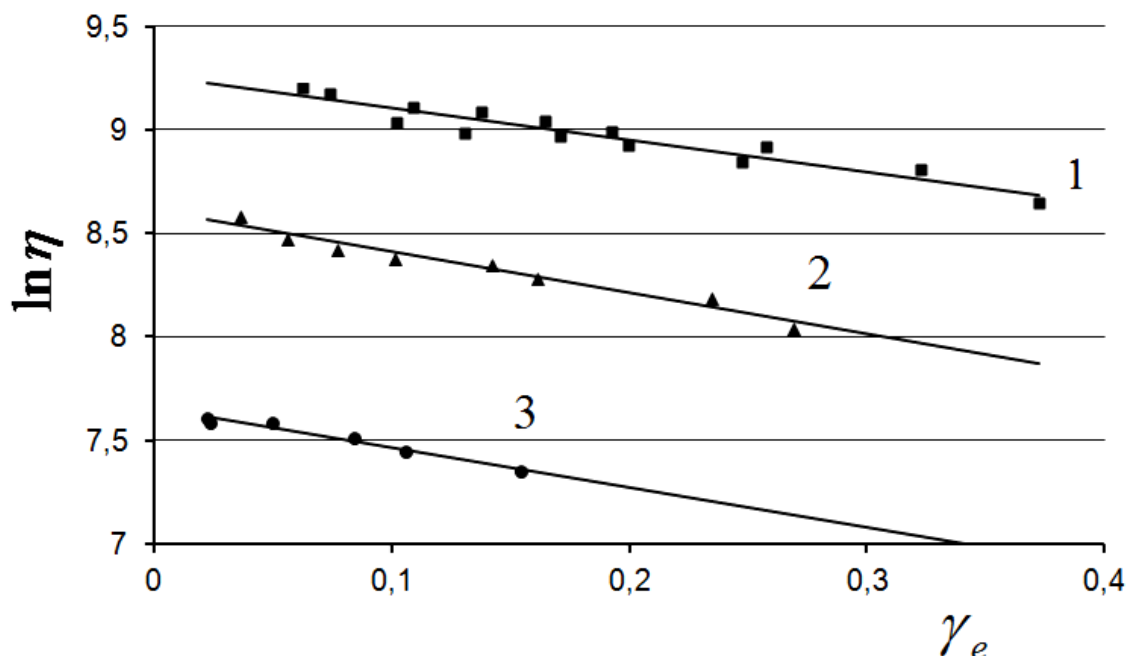


Рисунок 3. Зависимость логарифма вязкости η от возвращенной деформации γ_e для полистирола при скоростях сдвига от $0,1 \text{ сек}^{-1}$ до 2 сек^{-1} при температурах: 1 - 190°C , 2 – 200°C и 3 – 210°C .

Коэффициенты корреляции линейных регрессий на Рис.5 составили: для зависимости 1 – $0,913$, для зависимости 2 – $0,9594$, для зависимости 3 – $0,9646$.

Расчет по формулам (9) – (11) и (12) – (14) для полистирола позволяет рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель. В частности, для полистирола, для которого была измерены логарифмы скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и возвращенные деформации γ_e (см. Рис.3) при 190°C , дал величину $\delta = 6,016 \text{ kJ} / \text{mol} = 1,44 \text{ kkal} / \text{mol}$. Для энергии активации полистирола по формулам (9) и (12) была получена величина $E_0 = 100,92 \text{ kJ} / \text{mol} = 24,1 \text{ kkal} / \text{mol}$, величина $A = 2.05 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель течения полимерных жидкостей [11] позволила объяснить механизм аномалии их течения на базе основополагающих теорий высокоэластической

деформации с использованием концепции Эйринга о влиянии внешних сил на энергию активации перехода молекулярно-кинетических единиц полимерной цепи в вакансии.

Результатом является, что энергия активации уменьшается на величину, пропорциональную возвращенной высокоэластической деформации, γ_e , цепей или макромолекулярных фрагментов полимерной сетки, растянутых во время течения.

Уравнения, связывающие скорости сдвига, напряжения сдвига и вязкости с возвращенной высокоэластической деформацией, выведенные на базе концепции Эйринга, получили экспериментальное подтверждение при измерении вязкости расплавов полимеров на ротационном вискозиметре. Основным видом испытаний для измерений высокоэластической деформации явилась релаксация деформации (восстановление или возвращение деформации) после остановки ротора в режиме постоянной скорости сдвига. Во всех опытах с участием измерений возвращенной высокоэластической деформации показано хорошее соблюдение линейных соотношений между ними и логарифмами скоростей сдвига, напряжений сдвига, вязкости. Экспериментальная линейная зависимость возвращенной высокоэластической деформации от логарифма скорости сдвига была также найдена для полиизобутилена в работе Виноградова, Малкина и Шумского^[10].

В ходе экспериментов обнаружена также линейная корреляция возвращенной высокоэластической деформации полимерных расплавов с величинами логарифмов напряжений. Измерения вязкости при разных температурах для выведенных зависимостей позволяют рассчитать энергии активации вязкого течения, предэкспоненциальные множители и активационные коэффициенты уравнения (5). Такие расчеты могут позволить более детально разобраться в механизме течения различных полимеров и композиционных материалов на их основе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят проф. Ф. Джейла за внимательное отношение к рукописи и сделанные им ценные замечания. Авторы также благодарны г-ну М. Детлефсену и д-ру А.Свитовой за помощь в подготовке статьи.

Литература

- 1) Vinogradov GV, Malkin AYa., Rheology of polymers : viscoelasticity and flow of polymers. Moscow : Mir, (1980) 467 p.
- 2) Frenkel, J. Ueber die Waermebewegung in festen und fluessigen Koerpern, Zeits. Phys., **1926**, 35, 652.
- 3) Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, J.Chem.Phys. **1936**, 4, 283.

- 4) Glasstone S, Laidler KJ, Eyring H: The Theory of Rate Processes, New York and London (1941).
- 5) Carreau PJ, De Kee DCR, Chhabra RP: Rheology of Polymer Systems, Principles and Applications, Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati (1997).
- 6) Kroeger M: NEMD Computer Simulation of Polymer Melt Rheology, Rheology (1995) 66-71.
- 7) Treloar LRG: The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, England (1967).
- 8) Tobolsky AV: Properties and Structure of Polymers, John Wiley & Sons, New York-London (1960).
- 9) Malkin AYa: High Elasticity and Viscoelasticity of Melts and Solutions of Polymers on Shear Flow, Mekh. Polim. № 1 (1975) 173-187 (in Russian).
- 10) Vinogradov GV, Malkin AYa., Shumsky VF: High Elasticity, Normal and Shear Stresses on Shear Deformation of Low-molecular-weight Polyisobutylene, Rheol. Acta **9** (1970) 155-163.
- 11) Kartsovnik, W.I.; Pelek, V.V. On the mechanism of the flow of polymers, **2007**, <arXiv.org>, 0707.0789v1.