

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYLCHLORIDE

Engel R. Galimov¹, Alsou G. Ablyasova¹, Nazira Ya/. Galimova¹,
Sergei V. Kuryntsev¹, Rachid K. Nizamov²

¹Kazan State Technical University. AN Tupolev, 420111, Kazan, Russian Federation,
E-mail: material@material.kstu-kai.ru

Abstract

The results of experimental and theoretical studies on the development of composite materials based on rigid and plasticized polyvinylchloride dispersed fillers, polymer modifiers, and mixtures thereof

Key words: Polyvinylchloride, modified, composite materials, fillers, polymer additives, composition, properties

1. ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) среди термопластичных полимеров по объему производства и применения в различных отраслях промышленности занимает одно из ведущих мест после полиолефинов, что обусловлено доступностью и низкой стоимостью исходного сырья, возможностью получения различных видов полимера (суспензионный, блочный, эмульсионный), а также высоким комплексом некоторых технических свойств материалов и изделий на его основе.

В отличие от многих промышленно важных полимеров в чистом виде ПВХ практически не применяется, так как в процессе переработки, эксплуатации и хранения полимер подвергается действию многочисленных физико-химических факторов, приводящих обычно к необратимому изменению его технических и потребительских свойств, т. е. старению. Кроме того, для материалов на основе ПВХ характерна сравнительно высокая вязкость расплавов, хладотекучесть и резкая зависимость деформационно-прочностных и диэлектрических свойств от температуры.

Крупнотоннажность ПВХ и чрезвычайно широкая номенклатура изделий различного назначения, возрастающие требования к качеству и все расширяющиеся области их практического применения требуют разработки и внедрения новых, в том числе, композиционных материалов, обеспечивающих более совершенные свойства готовых изделий.

Одним из наиболее доступных и эффективных способов целенаправленного регулирования свойств материалов на основе поливинилхлорида является введение в их состав на определенных стадиях получения различных по назначению модифицирующих добавок в виде наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и других, ассортимент которых непрерывно расширяется и повышается эффективность их действия.

Дальнейший прогресс в свойствах композиционных материалов на основе ПВХ следует связывать, в первую очередь, с возможностью применения новых видов эффективных модифицирующих компонентов. При всем разнообразии назначения и действия модифицирующие добавки должны отвечать некоторым общим требованиям: совместимость на различном уровне с базовым (матричным) полимером, достаточная

стабильность состава и свойств в процессе хранения, переработки и эксплуатации, нетоксичность, доступность, низкая стоимость и т. п..

Вариацией природы, числа и объемного соотношения компонентов, способов введения добавок и подготовки композиций можно в широких пределах целенаправленно изменять и регулировать свойства, создавать новые материалы с таким сочетанием характеристик, которые бы максимально удовлетворяли требованиям, предъявляемым к готовым изделиям с учетом их функционального назначения и условий эксплуатации.

Одним из основных доводов эффективности и перспективности разработки и применения композиционных материалов является существенное снижение их полимероемкости и экономичность в случае использования сравнительно дешевых и доступных модифицирующих добавок взамен традиционных, ресурсы которых постепенно истощаются или перемещаются в отдаленные и труднодоступные регионы. К настоящему времени можно считать, что модифицирующие компоненты природного происхождения в основном уже полностью вовлечены в производственные процессы, и резервы следует искать в различных промышленных отходах, основная масса которых практически не находит широкого применения.

При современных масштабах материального потребления (объем потребления материалов удваивается примерно каждые 11 лет) фактор степени вовлечения в промышленное производство вторичных материальных ресурсов, в том числе неиспользуемых производственных отходов, имеет первостепенное значение. Решение указанной проблемы связано с разработкой и освоением безотходных экологически чистых энерго-ресурсосберегающих промышленных технологий, внедрение которых позволит получить значительный технико-экономический и социальный эффект в различных отраслях народного хозяйства.

2. СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ИССЛЕДУЕМОЙ ПРОБЛЕМЫ

Составы и свойства композиционных материалов на основе ПВХ разработаны и описаны в трудах Гузеева В.В., Низамова Р.К., Галимова Э.Р., Абдрахмановой Л.А., Хозина В.Г., Ф.Гроссмана и др. авторов

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Для разработки композиционных материалов в качестве матричного полимера был выбран суспензионный поливинилхлорид марки ПВХ-С7058М.

В качестве стабилизатора использовалась смесь стеарата кальция и силиката свинца (по 3 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ). Пластификатором служил диоктилфталат (ДОФ), содержание которого меняли от 10 до 50 масс. ч.

В качестве дисперсных наполнителей были выбраны две группы добавок.

Первую группу составляли органические наполнители в виде лигнинсодержащих соединений (ЛСС), представляющие собой продукты химической переработки древесного сырья на целлюлозно-бумажных и гидролизных производствах [76-78].

Из лигнинсодержащих соединений были выбраны гидролизный лигнин (ГЛ), щелочные сульфатные лигнины (ЩСЛ) и лигносульфонаты (ЛС), отличающиеся способами получения, химическим составом и строением.

Вторую группу составляют неорганические наполнители, являющиеся отходами литейных и гальванических производств соответственно в виде бегхаузовой пыли (БП) и алюмонатриевых отходов (АНО) различного химического и минерального составов [4].

В качестве эластомерных добавок использовались следующие виды синтетических каучуков: бутадиеннитрильные СКН-18, СКН-26 и СКН-40; фторсодержащие СКФ-26 и СКФ-32; уретановый СКУ-8. Содержание каучуков меняли от 1 до 10 масс. ч.

В качестве смесевых термоэластопластов были выбраны композиции с различным соотношением синтетических этиленпропиленовых и изопреновых каучуков с полиэтиленом высокого давления: ТЭП-1 (70СКЭПТ:30ПЭВД); ТЭП-2 (70СКИ : 30ПЭВД); ТЭП-3 (35СКЭПТ : 35СКИ : 30 ПЭВД). Содержание ТЭП меняли от 1 до 10 масс. ч.

ПВХ-композиции получали путём предварительного смешивания базового полимера с модифицирующими добавками в определённых соотношениях с последующей термопластикацией смесей на фрикционных вальцах до получения однородных плёнок.

Для исследования технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-композиций использовали следующие методы исследований: реологический, термомеханический, физико-механический, дифференциальный термический, дифференциальная сканирующая калометрия.

Одним из перспективных направлений в области разработки композиционных материалов является получение полимерных смесей путем совмещения ПВХ с полимерными модификаторами в виде синтетических каучуков и термоэластопластов.

Полимерные смеси на основе ПВХ и синтетических каучуков обстоятельно изучены в работах, в которых установлено, что введение сравнительно малых доз синтетических каучуков (до 10 масс.ч.) приводит к экстремальному изменению вязкостных, термомеханических и других свойств ПВХ-композиций.

Полимерные смеси на основе ПВХ и термоэластопластов менее изучены и в связи с этим в работе проведены комплексные исследования по влиянию смесевых термоэластопластов (ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3) на изменение технологических и эксплуатационных свойств модифицированных композиций.

На Fig. 1. представлены концентрационные зависимости изменения показателя текучести расплавов и эффективной вязкости полимерных смесей.

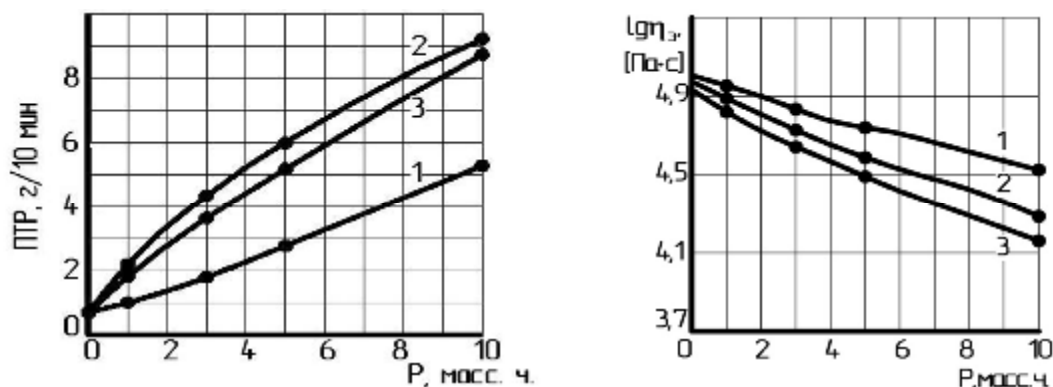


Fig. 1. Изменение ПТР (а) и вязкости (б) композиций от содержания ТЭП.

Кривые 1,2,3 –ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3. Т=180°C, $lgt = 5,1 [Па]$.

Видно, что введение термоэластопластов приводит к заметному повышению ПТР и снижению эффективной вязкости композиций, причем максимальное возрастание и снижение этих характеристик наблюдается при использовании ТЭП–2 и ТЭП–3, содержащих в составах изопреновый каучук. Подобное изменение важнейших для ПВХ характеристик обусловлено тем, что ТЭП, располагаясь в межглобулярном пространстве, увеличивают подвижность структурных элементов и проявляют пластифицирующее действие.

Несомненный интерес с точки зрения переработки представляют исследования по влиянию полимерных модификаторов, характеризующихся в отличие от дисперсных наполнителей высокоэластическими свойствами, на изменение вязкоупругих свойств ПВХ–композиций.

На Fig. 2. представлены данные по влиянию ТЭП на коэффициент эластического восстановления струи при различных температурах и напряжениях сдвига. Видно, что по мере увеличения содержания ТЭП наблюдается возрастание K_3 , причем с увеличением температуры испытания и напряжения сдвига величина K_3 несколько возрастает, что обусловлено увеличением высокоэластических свойств в процессе течения расплавов смесей полимеров. Следует заметить что максимальное изменение K_3 наблюдается при введении ТЭП до 5 масс.ч., а при дальнейшем увеличении их содержания темп роста K_3 несколько замедляется.

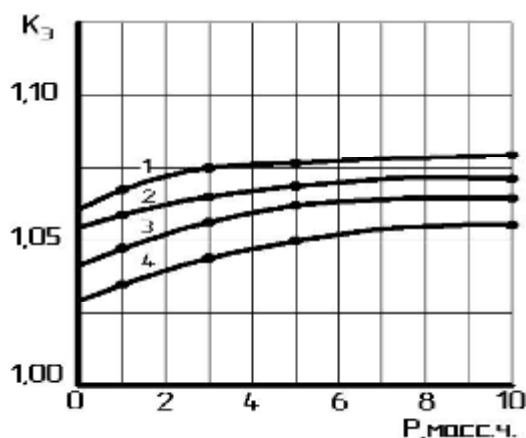


Fig. 2. Изменение коэффициента высокоэластического восстановления струи ПВХ, модифицированного ТЭП–2. Кривые 1, 2 при $T=190^{\circ}\text{C}$ $lgt=5,1$ и $5,3$ [Па], 3 и 4 при $T=170^{\circ}\text{C}$ и $lgt=5,3$ и $5,7$ [Па].

Расчеты величины первой разности нормальных напряжений позволили установить, что по мере увеличения содержания ТЭП наблюдается закономерное увеличение этой характеристики, связанное с повышением высокоэластических свойств ПВХ при модификации полимерными модификаторами. Следует отметить, что при повышенных температурах и напряжениях сдвига на выходе из формующего канала для композиций с содержанием термоэластопластов 10 масс.ч. начинает проявляться эффект эластической турбулентности, заключающийся в появлении шероховатости на поверхности экструдата. Это явление свидетельствует о нарушении установившегося ламинарного течения расплавов смесей полимеров при повышенных содержаниях ТЭП, температурах и режимах деформирования, что необходимо учитывать при переработке ПВХ–композиций.

Исследования термостабильности ПВХ-композиций, модифицированных термоэластопластами реологическим методом показали, что полимерные модификаторы во всем интервале их содержания приводят к повышению периода термостабильности композиций (Fig. 3). Заметное термостабилизирующее действие термоэластопластов объясняется, по-видимому, формированием переходных слоев, блокирующих потенциальные области, ответственные за термоокислительные процессы, в том числе и за процессы интенсивного дегидрохлорирования ПВХ.

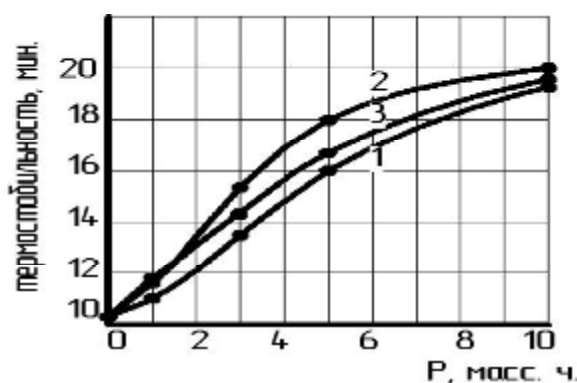
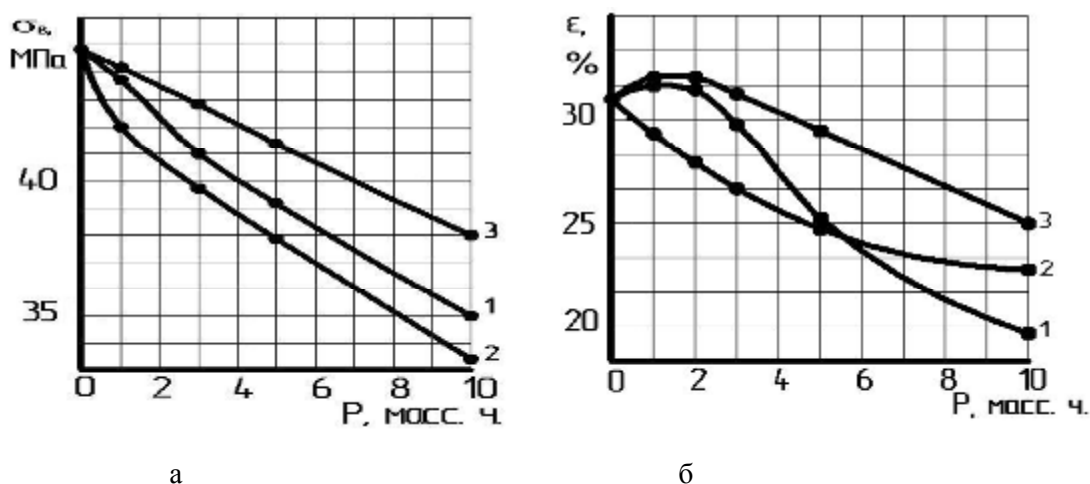


Fig. 3. Изменение термостабильности ПВХ-композиций от содержания ТЭП.

Кривые 1, 2, 3 – ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3. $T=180^{\circ}\text{C}$, $\lg \tau = 5,5$ [Па].

Результаты исследований деформационно-прочностных свойств полимерных смесей представлены на Fig. 4.



а

б

Fig. 4. Изменение предела прочности (а) и относительного удлинения (б) композиций от содержания ТЭП.

Кривые 1, 2, 3 – ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3.

Видно, что по мере увеличения содержания ТЭП наблюдается монотонное снижение предела прочности и относительного удлинения. Для композиций, модифицированных ТЭП, содержащими в своём составе этиленпропиленовый каучук, наблюдается незначительное увеличение относительного удлинения в области малых добавок (до 2 масс. ч.), что объясняется, по-видимому, возникновением на границах раздела компонентов в условиях растяжения образцов межмолекулярного взаимодействия.

Исследования термомеханических свойств систем: ПВХ-ТЭП позволили установить, что по мере увеличения содержания полимерных модификаторов величины T_g и T_f снижаются, особенно это заметно проявляется для температуры текучести, что обусловлено повышенной подвижностью структурных образований в области температур текучести ПВХ-композиций.

Таким образом, термоэластопласты оказывают полифункциональное действие на ПВХ, проявляющееся в повышении перерабатываемости и термической стабильности композиций.

Известно, что для получения ПВХ-композиций с повышенными прочностными свойствами, особенно к ударным нагрузкам, используют полимерные смеси, получаемые путем совмещения, как правило, на уровне технологической совместимости, ПВХ с полимерными модификаторами в виде термопластов, синтетических каучуков, термоэластопластов и т. п.

К настоящему времени накоплен большой опыт по разработке ПВХ-композиций, модифицированных синтетическими каучуками. Для большинства смесей ПВХ-СК обнаружен эффект малых добавок, проявляющийся в резком изменении вязкоупругих, релаксационных, термодинамических и других свойств при сравнительно небольших содержаниях каучуков.

Как уже было отмечено выше, большой научный и практический интерес представляют комбинированные способы модификации ПВХ путем сочетания дисперсных наполнителей органической и неорганической природы с синтетическими каучуками и термоэластопластами, что открывает широкие возможности целенаправленного регулирования свойств композиционных материалов.

Учитывая эффект аномального изменения вязкостных и других доминантных свойств композиций: ПВХ-ЛСС и ПВХ-СК в области малых содержаний наполнителей и каучуков, интересным представлялось изучение возможного проявления синергического эффекта при сочетании полимерных модификаторов и наполнителей в определенных количественных соотношениях.

На Fig. 5. в качестве примера представлена концентрационная зависимость эффективной вязкости эластифицированных каучуками ПВХ-композиций от степени наполнения.

Видно, что в области малых содержаний щелочного сульфатного лигнина (до 10 масс.ч.) наблюдается снижение вязкости, а по мере увеличения концентрации наполнителя происходит заметное повышение этой характеристики. Причем степень снижения и возрастания вязкости особенно резко проявляется при модификации бутадиеннитрильными каучуками, являющимися с термодинамической точки зрения наиболее совместимыми с ПВХ добавками.

Для интерпретации характера изменения вязкости расплавов многокомпонентных систем можно использовать подходы, применявшиеся для ПВХ-композиций, наполненных лигнинсодержащими соединениями с учетом изменения подвижности кинетических единиц течения и формирования на границах раздела межфазных граничных областей.

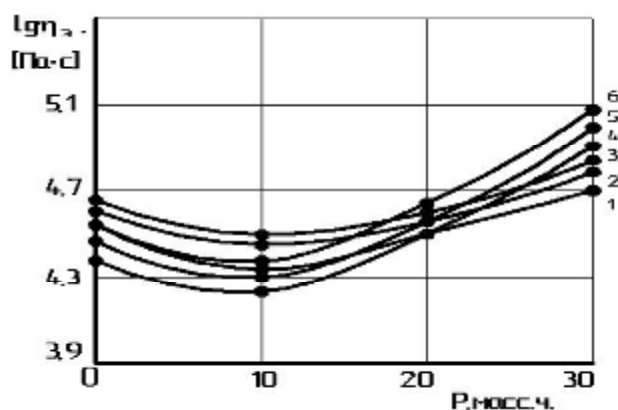


Fig. 5. Изменение эффективной вязкости расплавов
эластифицированного ПВХ от содержания ЦСЛ.

Кривые 1,2,3,4,5,6 – СКФ – 26, СКФ – 32, СКУ – 8, СКН – 18, СКН – 26, СКН – 40.
Содержание каучуков – 5 масс.ч. $T=180^{\circ}\text{C}$, $\lg \tau=5,4$ [Па].

В работах посвященных исследованию эффективности модификации ПВХ наполнителями неорганической природы было установлено, что использование неорганических наполнителей в виде бегхаузовой пыли и алюмонатриевых отходов в количестве от 5 до 15 масс.ч. приводит к снижению вязкости расплавов, повышению прочности и термостабильности ПВХ-композиций.

В связи с этим были проведены исследования, направленные на оценку эффективности использования бегхаузовой пыли и алюминиевых отходов БП и АНО в многокомпонентных системах типа: ПВХ-БП (АНО) – СК (ТЭП) в различных сочетаниях и количественных соотношениях наполнителей и полимерных модификаторов.

На Fig. 6 в качестве примера представлены данные по изменению вязкостных свойств ПВХ-композиций, модифицированных полимерными добавками от концентрации неорганического наполнителя.

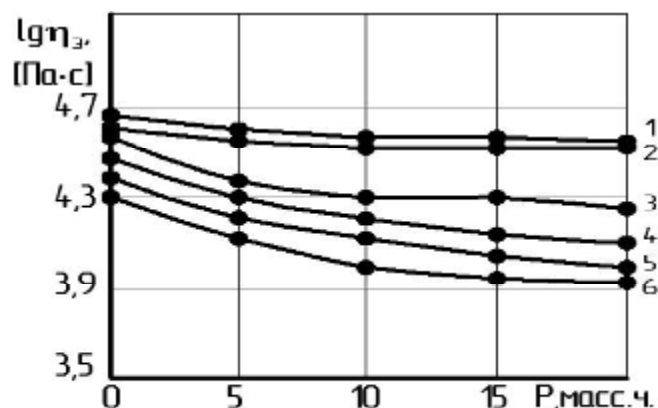


Fig. 6. Зависимость эффективной вязкости расплавов ПВХ-композиций от содержания АНО.

Кривые 1,2,3,4,5,6 – СКУ – 8, СКН – 40, СКФ – 26,
ТЭП – 1, ТЭП – 2, ТЭП – 3. Содержание полимерных модификаторов – 5 масс.ч. $T=180^{\circ}\text{C}$, $\lg \tau=5,4$ [Па].

Видно, что во всем интервале содержания АНО наблюдается снижение вязкости расплавов, причем максимальное снижение характерно для ПВХ-композиций, модифицированных термоэластопластами. Подобное изменение вязкостных свойств обусловлено, как уже было отмечено выше, совместным пластифицирующим действием смесей модификаторов на базовый полимер.

С учетом многообразия исследованных ПВХ-композиций представляет интерес обобщение их вязкостных свойств в охваченном экспериментами диапазоне температур, режимов деформирования и содержания модифицирующих добавок в виде дисперсных наполнителей и термоэластопластов в отдельности, а также смесей наполнителей с синтетическими каучуками и термоэластопластами в выбранных интервалах.

Для расплавов термопластичных полимеров подобной зависимостью является температурно-инвариантная характеристика вязкости. В качестве фактора приведения вязкостных свойств обычно используют величину наибольшей ньютоновской вязкости (η_o). Этот метод применяется для построения обобщенной зависимости вязкости от скорости сдвига для расплавов многих полимеров: полиэтилена, полипропилена, полистирола и ряда других. Принято считать, что использование параметра η_o в качестве фактора приведения для ПВХ возможно только в условиях, когда единицами течения в расплаве являются отдельные макромолекулы, т.е. в случае мономолекулярных расплавов.

В обычных условиях переработки течение ПВХ реализуется путем перемещения, сохраняющихся в расплаве глобулярных образований, на подвижность которых оказывают большое влияние многочисленные модифицирующие добавки, входящие в рецептуры ПВХ-композиций.

В работе была показана возможность построения обобщенной зависимости вязкостных свойств путем использования величины η_o :

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \left[1 + A(\dot{\gamma}\eta_o)^\alpha + B(\dot{\gamma}\eta_o)^\beta \right]^{-1},$$

Однако наиболее точным для расплавов модифицированных ПВХ-композиций является метод приведения, где в качестве фактора приведения используется показатель текучести расплава.

Принимая во внимание широкий спектр исследованных композиций, проведено обобщение данных по влиянию содержания модификаторов, температуры и режимов деформирования на изменение вязкостных свойств путем построения обобщенной температурно-концентрационно-инвариантной зависимости приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига с учетом плотности расплава ρ (Fig. 7).

Видно, что обобщенные характеристики вязкостных свойств исследованных в работе ПВХ-композиций можно аппроксимировать с достаточно большой точностью одной кривой, пользуясь которой можно построить кривую течения любой композиции при заданной температуре в обычных координатах: $\eta - \dot{\gamma}$ или $(\tau - \dot{\gamma})$.

На Fig. 8. и 9. показан характер изменения деформационно-прочностных свойств многокомпонентных систем.

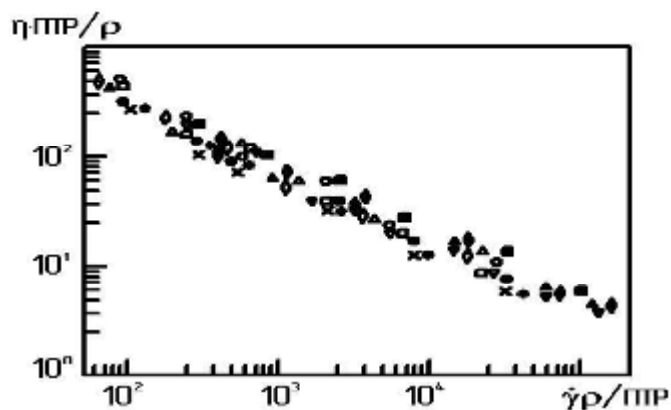


Fig. 7. Обобщенная температурно-концентрационно-инвариантная характеристика вязкостных свойств композиций. Различные символы соответствуют разным температурам и композициям.

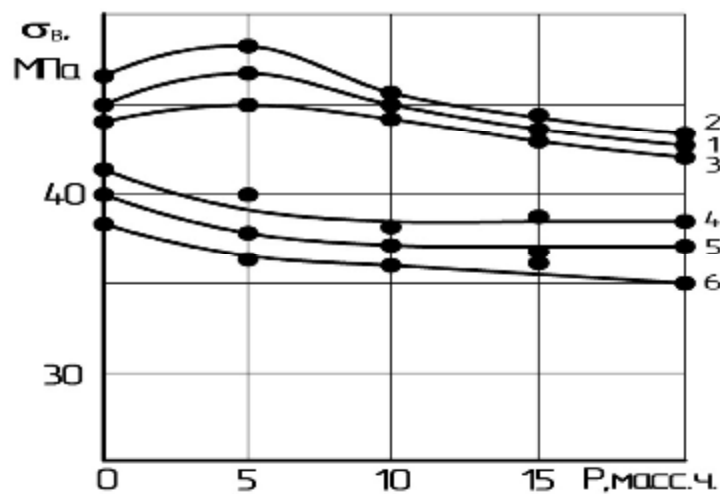


Fig. 8. Зависимость прочности композиций, модифицированных СК и ТЭП от содержания БП.
Кривые 1,2,3,4,5,6 – СКФ-26, СКН-40, СКУ-8, ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3.
Содержание полимерных модификаторов –5 масс. ч.

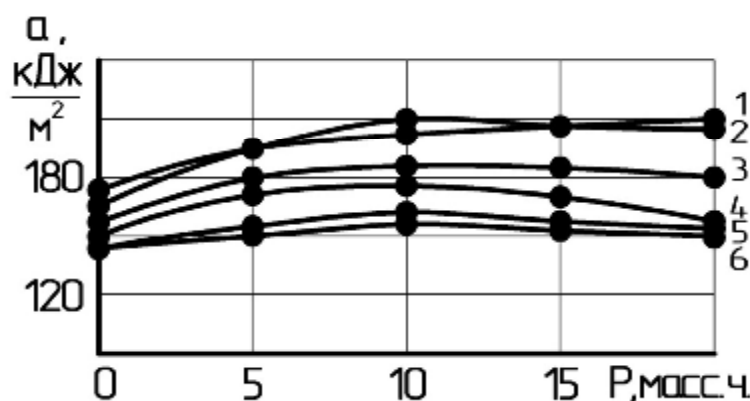


Fig. 9. Зависимость удельной ударной вязкости композиций, модифицированных СК и ТЭП от содержания БП.

Кривые 1,2,3,4,5,6 – СКФ–26, СКУ–8, СКН–40, ТЭП–1, ТЭП–2, ТЭП–3.
Содержание полимерных модификаторов – 5 масс.ч.

Видно, что введение небольших количеств неорганического наполнителя приводит к повышению предела прочности при растяжении ПВХ–композиций, модифицированных каучуками, а для композиций, модифицированных термоэластопластами наблюдается снижение прочности. Однако, несколько другая картина наблюдается в характере изменения удельной ударной вязкости, а именно, при введении сравнительно небольших доз БП наблюдается повышение способности композиций сопротивляться действию ударных нагрузок. Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с тем, что в процессе растяжения композиций проявляются ориентационные эффекты, приводящие к возникновению микронеоднородностей и снижению прочности. При ударных нагрузках БП выступает в роли упрочняющего компонента.

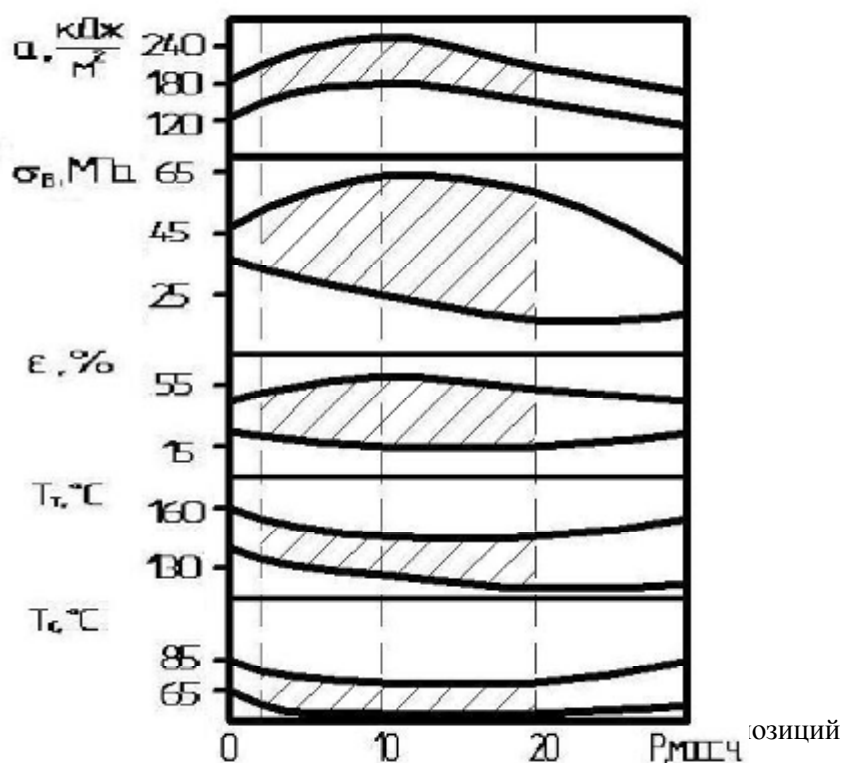
Исследования термомеханических свойств многокомпонентных систем позволили выявить, что T_c и T_g меняются по тем же закономерностям, которые характерны для бинарных систем, причем интервал изменения T_c значительно меньше, чем T_g .

На Fig. 10. представлены обобщенные данные по изменению термомеханических и физико-механических характеристик ПВХ – композиций, модифицированных наполнителями и полимерными добавками.

Видно, что наиболее заметное изменение комплекса свойств наблюдается при содержании в ПВХ–композициях небольших количеств органических и неорганических наполнителей, что обусловлено, как уже было отмечено выше, формированием межфазных и переходных слоёв, приводящих к изменению плотности упаковки, подвижности структурных образований и макромолекул, а также проявлением ориентационных и других эффектов

4. ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модификации ПВХ техногенными отходами и полимерными добавками как в отдельности, так и при различных их сочетаниях и соотношениях с целью повышения качества изделий из композиционных материалов.



Содержание СК и ТЭП - 5 и 10 масс. ч.

2. Определены закономерности изменения вязкоупругих, термических, термомеханических и деформационно-прочностных свойств модифицированных композиций. Выявлен эффект активного влияния малых добавок, проявляющийся в заметном изменении доминантных свойств и обусловленный спецификой структурно-морфологического строения ПВХ. Совокупность эффектов модификации показала полифункциональность использованных добавок и позволила разработать рецептуры ПВХ-композиций с повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

3. Разработаны эффективные составы модифицированных лигнинсодержащими соединениями и смесевыми термоэластопластами ПВХ-композиций, позволяющих повысить перерабатываемость и термическую стабильность по сравнению с базовой композицией от 10 до 30 %. Оптимальные интервалы содержания дисперсных наполнителей в виде ЛСС и ТЭП в композитах составляют соответственно 5–15 и 1–10 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Установлено, что наиболее эффективными из модификаторов с учетом изменения комплекса свойств являются ГЛ и ЛС, а также ТЭП – 2 и ТЭП – 3.

4. Определены составы многокомпонентных ПВХ-композиций, модифицированных дисперсными органическими (ЛСС), минеральными (БП, АНО) и полимерными (ТЭП, СК) добавками, позволяющих повысить перерабатываемость, термическую стабильность и прочностные свойства по отношению к базовой композиции на 10–20 %. Установлено, что оптимальное содержание наполнителей и полимерных модификаторов составляет 5–20 и 5–10 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Показано, что максимальный модифицирующий эффект проявляется при использовании смесей дисперсных наполнителей и термоэластопластов в соотношении 10–15 и 5–10 масс.ч. на 100 масс.ч. базового полимера.

REFERENCES

1. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. М.: Наука, 1999, 540с.
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/Под ред. Ф.Гроссмана. 2-е издание. Пер. с англ. под ред. В.В.Гузеева. СПб.: Изд-во НОТ. 2009, 608с.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977, 440 с.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, 304 с.
5. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под общ. ред. Ю.С.Липатова. Киев: Наук. Думка, 1986, 376 с.
6. Серенко О.А. и др. Свойства композитов с дисперсным эластичным наполнителем / О.А.Серенко, В.С.Авинкин, С.Л.Баженов, Ю.М.Будницкий // Пласт. массы. 2003, №1, С.18-21.
7. Серенко О.А. и др. Влияние деформационного упрочнения термопластичной матрицы на свойства композита с эластичным наполнителем/ О.А.Серенко, В.С.Авинкин, С.Л.Баженов// Высокомол. соед. Серия А. Т.44.2002, №3. С. 457-464.
8. Шварц А.Г., Динсбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972, 227С.
9. Галимова Н.Я. Дисперснонаполненные композиционные материалы на основе поливинилхлорида/ Изв. Вуз. Проблемы энергетики, №9-10, 2007, С.
10. Галимова Н.Я. и др. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида, дисперсных наполнителей и синтетических каучуков/ Н.Я.Галимова, А.Г.Аблясова, А.В.Горбунов, А.М.Туктарова, Р.К. Низамов//Материалы V Всеросс. НТК «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики». Казань, КГТУ им.А.Н.Туполева, 2009, С. 329-330.
11. Торнер Р.В. Основы переработки полимеров (теория и методы расчета). М.: Химия, 1972, 453с.
12. Shenoy A.V. t.n. J. Vinyl. Tech., 1983, v.5, №4, p. 192.
13. Лапутько Б.Н. и др. Построение обобщенной зависимости вязкости расплавов наполненных ПВХ-композиций от скорости сдвига/ Б.Н.Лапутько, А.П. Савельев// Пласт. массы, 1994, №3, С.31-34.