ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2022, том 64, № 6, с. 423–432

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:532.135:539.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ И МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2022 г. И. С. Ларионов[a], Д. А. Балькаев[a,b,*], И. И. Салахов[c], А. В. Бадрутдинова[c], Р. Р. Амиров[b], Л. М. Амирова[a]

[a] *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ*
420111 Казань, ул. Карла Маркса, 10, Россия

[b] *Казанский федеральный университет*
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

[c] *Научно-технологический центр ПАО "Нижнекамскнефтехим"*
423574 Нижнекамск, ул. Соболековская, 23, Россия

**e-mail: dinar.balkaev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.
После доработки 19.09.2022 г.
Принята к публикации 03.10.2022 г.

Представлены результаты изучения вязкоупругих свойств полипропилена с различной текучестью расплава и содержанием этиленовых звеньев. С помощью реологических измерений в осциллирующем режиме собраны данные, необходимые для анализа взаимосвязи между молекулярно-массовыми характеристиками и вязкоупругими свойствами различных марок полипропилена; для их обработки применен принцип температурно-временной суперпозиции. Значения модулей накоплений и потерь сопоставлены со значениями ММ ряда гомо-, статистических и блок-сополимеров пропилена с этиленом, полученными методом ГПХ, благодаря этому выявлена взаимосвязь между реологическими кривыми и ММ. Полученные результаты исследования предназначены для наработки базы значений ММ полимеров, что в дальнейшем может способствовать разработке быстрого и точного метода определения молекулярной структуры полимеров, основанного на проведении реологических измерений.

DOI: 10.31857/S2308112022700249

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о роли структуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров, в частности ПП, в реологии их расплавов обсуждается давно и активно [1, 2]. Однако однозначные методики определения молекулярно-массовых характеристик полимеров реологическим методом до настоящего времени отсутствуют. В последние годы большую популярность приобретают реологические исследования в режиме осцилляции, где по частотным зависимостям компонентов динамического модуля сдвига $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ (ω – угловая частота) можно изучать молекулярно-массовые характеристики полимеров [3, 4], но однозначного ответа по их оценке в литературе до сих пор нет. Хотя в моделировании реологического поведения расплавов полимеров достигнуты значительные успехи [5, 6], существующие методы прогнозирования не получили большой популярности и распространения.

Хорошо известно, что реологические свойства расплавов полимеров коррелируют с молекулярной структурой, лежащей в их основе [5–8]. Такие молекулярно-массовые характеристики полимеров, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и тип разветвления оказывают значительное влияние на поведение высокомолекулярных соединений в различных условиях. Взаимосвязь отчетливо прослеживается в низкочастотном диапазоне и значительно ослабевает в области высоких частот.

Помимо фундаментального интереса к связи молекулярной архитектуры с реологией расплава полимера, в промышленной практике для этого есть особые причины, связанные с разработкой полимерного продукта. Например, ММР полимера играет важную роль в формировании свойств материала и, как следствие, значительно влияет на спектр его применения. Для регулирования ММР требуются надежные и точные средства мониторинга этой характеристики. Прямым

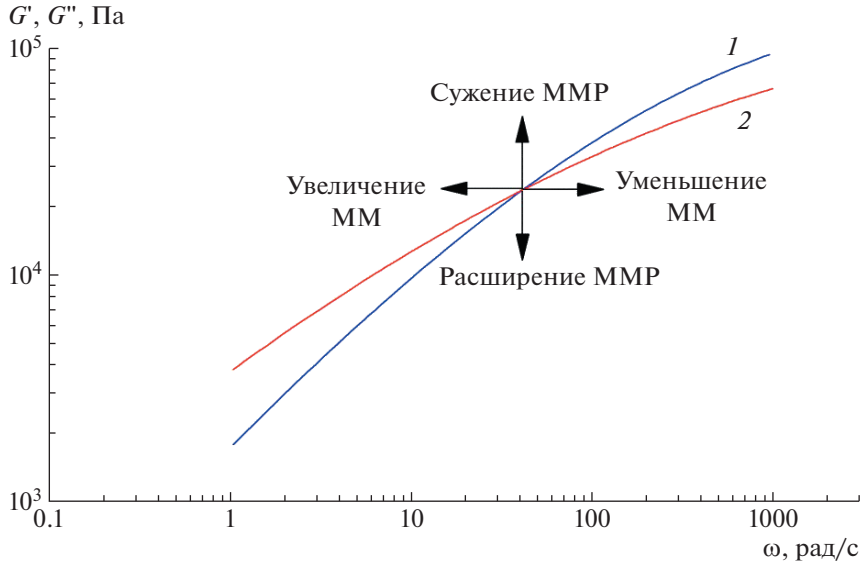

Рис. 1. Принцип сравнения молекулярно-массовых характеристик ПП по данным точек равенства их модулей накоплений G' (*1*) и потерь G'' (*2*).

методом определения ММР и ММ является ГПХ. Только существуют косвенные методы, обеспечивающие быстроту измерения и достаточную точность. В этом отношении реологические измерения получили широкое распространение [9–15]. Несмотря на очевидную важность темы и ее долгую историю, некоторые ключевые вопросы остаются нерешенными, и работа в этой области активно продолжается.

Известны попытки связать молекулярно-массовые характеристики полимеров с их временем релаксации и вязкостью. Так, были выведены зависимости:

$$\tau_{rep} \sim M^{3.4}; \quad \tau_R \sim M^{2.2}, \quad [\eta] = KM^a,$$

Таблица 1. Значения модулей высокоэластичности для образцов изотактического полипропилена с разной средневязкостной молекулярной массой

Образец	M_η (кг/моль)	ω* (рад/с)	$G' = G''$ (Па)
P204	2040	0.0365	21533
P182	1820	0.0336	23551
P174	1740	0.0331	21546
P168	1680	0.0928	23626
P146	1460	0.1405	23694
P134	1340	0.0489	22320
P125	1250	0.1542	25359
P107	1070	0.1354	22561
P20	200	74.827	20444

где τ_{rep} – время рептации; M – молекулярная масса; τ_R – время релаксации Рауза; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K, a – коэффициенты, уникальные для каждого полимера [16].

Одними из важных информативных характеристик расплавов полимеров являются их вязкоупругие характеристики, такие как модули накопления (G') и потерь (G''). Однако при оценке молекулярно-массовых характеристик наибольшую ценность представляют значения модуля упругости в точке пересечения частотных зависимостей G' и G'', в которой $G' = G''$. Эта величина характеризует переход от вязкого течения расплава к вязкоупругому поведению расплава и позволяет судить о ММ полимера или его ММР при сравнении с другими образцами. Бóльшее значение модуля сдвига в данной точке свидетельствует о более узком ММР полимера, а меньшее – о более широком. В свою очередь, пересечение ($G' = G''$) при меньшей частоте для расплава полимера позволяет заключить, что образец имеет ММ значительнее, чем образцы с пресечением при бóльшей частоте (рис. 1) [17–20][1]. Так, в работе [18] представлена зависимость средневязкостной ММ различных изотактических ПП от величины модуля в точках пересечений G' и G'' (табл. 1).

В технологических процессах получения изделий из ПП возникают сдвиговые деформации полимера в очень широком диапазоне частот. Существующие реологические приборы очень часто не позволяют анализировать поведение полимера

[1] Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии журнала.

Таблица 2. Основные свойства исследуемых образцов полипропилена

Образец	$ПТР_{2,16}$ (г/10 мин)	Содержание этиленовых звеньев, %	$T_{пл}$, °C	Кристалличность, %
Гомополимер пропилена				
H-1	25	–	167	47
H-2	3	–	167	48
HB-3	3	–	167	48
Статистический сополимер пропилена с этиленом				
R-4	8	2.0	156	38
R-5	6	3.0	153	35
R-6	2	3.0	153	34
R-7	38	3.0	153	35
R-8	60	3.0	153	35
Блочный сополимер пропилена с этиленом				
ICP-9	12	9.0	169	43
ICP-10	45	9.0	167	43
ICP-R-11	40	14.0	167	35
ICP-R-12	12	14.0	167	35
ICP-R-13	15	14.5	167	35

в таких условиях. Также для некоторых марок полимера не удается достичь точки пересечения $G' = G''$ в диапазоне стандартных частот прибора. Для решения этой проблемы часто используется принцип температурно-временной суперпозиции (**ТВС**), который заключается в измерении реологических параметров, таких как модули потерь и накоплений, в доступном диапазоне частот при разных значениях температуры и приведении их к одному значению [21–24]. Полученная в результате кривая предоставляет расширенную информацию о поведении полимера при конкретной рассматриваемой температуре. Зачастую для приведения различных температурных кривых к одной температуре горизонтального сдвига (сдвига по оси частот) бывает недостаточно, и при изучении полукристаллических полимеров необходимо применять в том числе и вертикальный сдвиг, так как на получаемые данные может влиять изменение степени кристалличности, происходящее с изменением температуры [25]. Также вертикальный сдвиг можно применять и к некоторым смесям полимеров [23].

Настоящая работа посвящена реологическим исследованиям полипропилена с различными молекулярно-массовыми характеристиками, а также взаимосвязи между ними и вязкоупругими свойствами полимеров в низкочастотной области, где наблюдается сильная корреляция этих параметров. Отличительной особенностью является применение принципа ТВС при анализе динамических свойств, измеренных в режиме осцилляции. Данный подход позволяет расширить возможности оценки молекулярно-массовых характеристик полимеров с помощью реологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбрали образцы полукристаллических промышленных марок гомополимеров пропилена, статистических сополимеров пропилена с этиленом и ударопрочных блочных сополимеров пропилена с этиленом.

Показатель текучести расплава (**ПТР**) анализировали при 230°C под нагрузкой в 2.16 кг по ASTM D 1238. Содержание этиленовых звеньев устанавливали методом ИК-спектроскопии.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПП определяли методом ГПХ на приборе “Viskotek HT GPC 350”, оснащенном рефрактометрическим и светорассеивающим детекторами. В качестве растворителя использовали 1,2,4-трихлорбензол, температура испытания – 150°C, скорость потока – 1 мл/мин; калибровочный стандарт ПС фирмы “Viskotec”.

Реологические исследования выполняли на ротационном реометре “RheoStress 6000” (“Thermo Haake”) с рабочим узлом типа плоскость–плоскость (зазор между плоскостями 1 мм) диаметром 20 мм. Частотные зависимости модулей накоплений, модулей потерь и других параметров

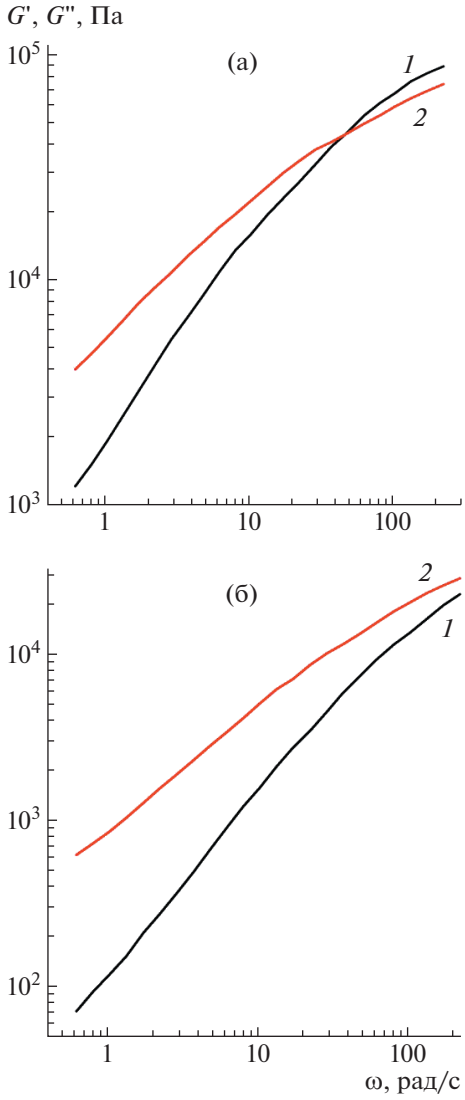

Рис. 2. Графики зависимостей модулей накоплений G' (*1*) и потерь G'' (*2*) от частоты для образцов R-6 (а) и R-7 (б).

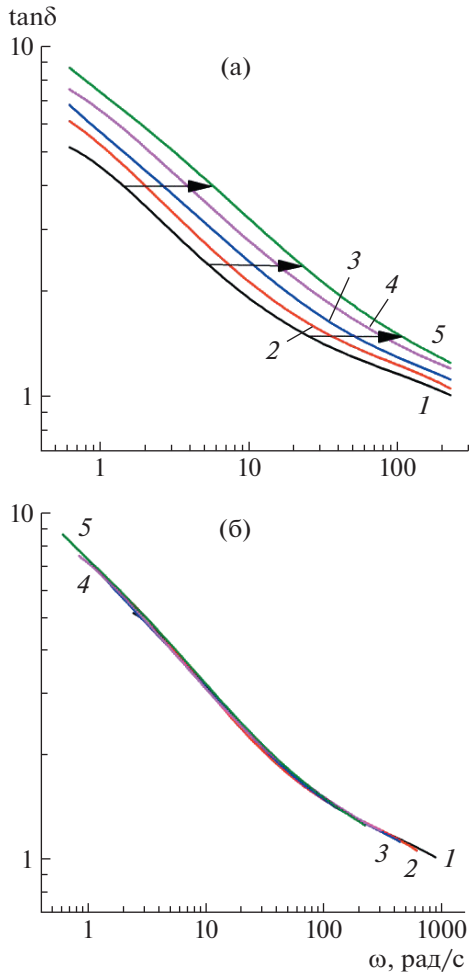

Рис. 3. Горизонтальный сдвиг частотных зависимостей tan δ (а) и расширенная кривая tan δ (б) при T = = 190 (*1*), 200 (*2*), 210 (*3*), 220 (*4*) и 230°C (*5*) на примере полимера R-7.

исследованных полимеров устанавливали при температуре от 190 до 230°C в диапазоне частот 0.06–628 рад/с в режиме осцилляции. Амплитуда относительной деформации составляла $\gamma = 0.1–0.5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследуемых образцов ПП предварительно были определены основные характеристики: температура плавления, степень кристалличности, количество этиленовых звеньев и показатель текучести расплава (табл. 2).

Перед проведением основных реологических измерений определялась область, в которой деформация полимеров не влияла бы на результаты. Испытания осуществлены в режиме осцилляции при амплитудах деформации 0.01–0.20 рад (γ = = 0.1–2.0) [26], а затем при постоянной амплитуде в найденной области были измерены их динамические модули при 230°C [27, 28]. Так, в качестве рабочей для проводимых исследований определена область деформаций 0.01–0.05 рад ($\gamma = 0.1–0.5$).

В результате измерений частотных зависимостей G' и G'' не удалось получить пересечения G' = = G'' для ряда образцов. На рис. 2 представлены результаты измерений для образцов R-6 и R-7. Образцы H-1, R-4, R-7, R-8, ICP-9, ICP-10, ICP-R-11–ICP-R-13 для применения ТВС дополнительно были измерены при разных значениях температуры от 190 до 230°C с шагом в 10°C.

Поскольку все рассматриваемые ПП являются полукристаллическими, для расширения частотного диапазона необходимо применение как горизонтального, так и вертикального сдвига. С

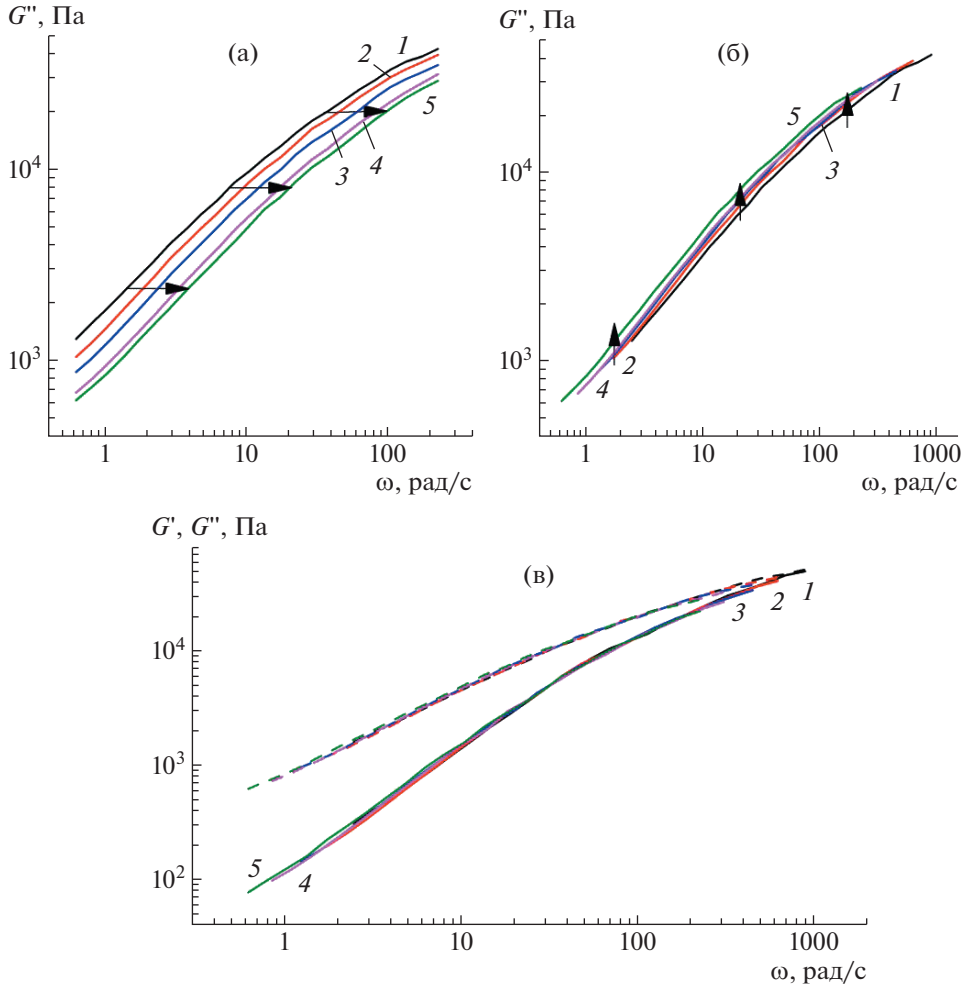

Рис. 4. Горизонтальный (а) и вертикальный (б) сдвиги частотных зависимостей G'', а также расширенные кривые G' (сплошные линии) и G'' (штриховые) (в) при $T = 190$ (*1*), 200 (*2*), 210 (*3*), 220 (*4*) и 230°C (*5*) на примере полимера R-7.

применением принципа ТВС были построены обобщенные зависимости $G'b_t$ (ωa_t) и $G''b_t$ (ωa_t), где a_t – коэффициент приведения по оси частот, b_t – коэффициент вертикального сдвига. Так как область относительно высоких частот считается более труднодоступной, в сравнении с низкими частотами, было решено выполнить приведение к максимальному значению температуры из замеренных, т.е. к 230°C, при этом все еще оставаясь в области зависимости динамического модуля от ММ. Коэффициент a_t был установлен путем приведения зависимостей тангенса угла механических потерь (tan δ) к указанной температуре, так как в смещении этого параметра вертикальный сдвиг не участвует, поскольку коэффициент b_t сокращается:

$$\tan\delta = \frac{b_t G''}{b_t G'}$$

На рис. 3 показан пример приведения tan δ путем горизонтального сдвига. Процесс применения ТВС для G' и G'' продемонстрирован на рис. 4. Так, на рис. 4а видно, что происходит горизонтальный сдвиг температурных кривых с использованием ранее найденных через значения тангенса потерь коэффициентов a_t; на рис. 4б показан вертикальный сдвиг с нахождением коэффициентов b_t; на рис. 4в продемонстрированы конечные расширенные частотные зависимости компонентов комплексного модуля $G'b_t$ (ωa_t) и $G''b_t$ (ωa_t), а для образца R-7, приведенные к $T = 230$°C. Значения коэффициентов горизонтального и вертикального сдвига для образца R-7 показаны на рис. 5.

Помимо расширения частотного диапазона, ТВС может дать информацию о молекулярной структуре, составе полимера и некоторых его свойствах [23, 29–32]. На рис. 4 приведены расширенные частотные зависимости образца ICP-9, полученные принципом ТВС. Однако наложение кривых на данном графике не всегда свидетель-

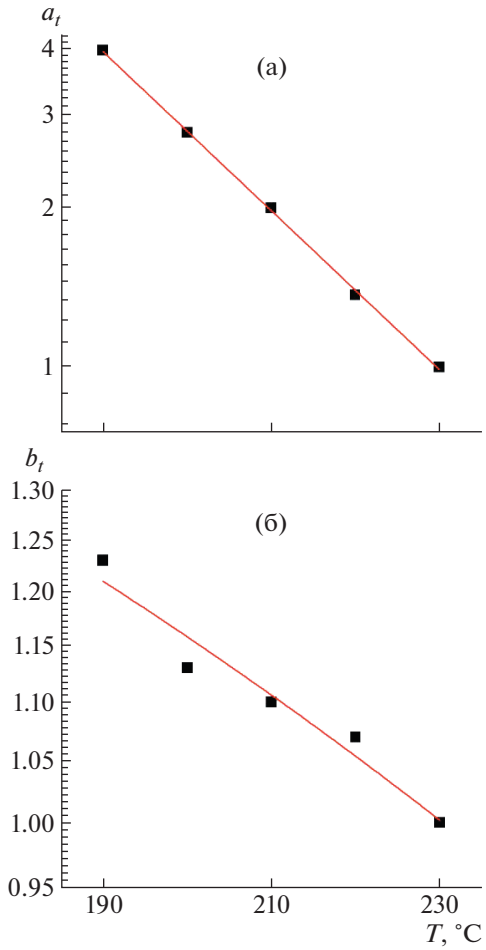

Рис. 5. Значения коэффициентов горизонтального (а) и вертикального (б) сдвига для полимера R-7.

ствует о применяемости ТВС, так как ее принцип может нарушаться ввиду термической нестабильности полимера или в случае, когда полимер является смесью других полимеров с разным реологическим поведением. Кроме того, в разветвленных полимерах на температурную чувствительность реологических свойств влияет ветвление, неоднородное распределение которого может вызвать нарушение принципа ТВС [20].

Учитывая изложенное выше, построен график зависимости tan δ от абсолютного значения комплексного модуля $|G^*|$ (рис. 6), устраняющий эффект сдвига по оси частот и позволяющий судить о применяемости принципа ТВС для конкретного полимера. В данном случае образец полипропилена R-7 подходит для применения ТВС, так как на рис. 6 все кривые имеют схожую форму и не расходятся, однако полного их наложения друг на друга не происходит, что свидетельствует о необходимости применения вертикального сдвига.

После того как возможность применения ТВС для выбранных марок ПП была подтверждена, расширенные частотные зависимости, которые построены ранее, были применены для нахождения модуля упругости в точке, где $G' = G''$. Полученные данные вместе со стандартными характеристиками ПТР, ММР и ММ сведены в табл. 3. Для удобства анализа образцы в каждой группе распложены в порядке возрастания ММ.

Для некоторых полимеров могут наблюдаться несколько точек пересечения G' и G''. Зачастую первая точка пересечения появляется в области низких частот ($\omega < 10^4$ рад/с), тогда как вторая и последующие могут быть обнаружены при частотах 10^4 рад/с и выше [16, 33]. В исследуемом низкочастотном диапазоне повторного пересечения G' и G'' не наблюдалось. В настоящей работе рассматривается только первая точка $G' = G''$, отвечающая наименьшей частоте.

Для гомополимеров и статистических сополимеров наблюдается хорошая корреляция результатов определения ММ методом ГПХ с реологическим подходом. С увеличением средневесовой ММ точки пересечений $G' = G''$ закономерно сдвигаются к меньшим частотам, как и отражено в литературных данных.

Как известно, блок-сополимеры устойчивы к расслоению с выделением отдельных компонентов, однако для них характерно микрофазное разделение, приводящее к образованию нано- и микрообластей, где происходит концентрирование блоков одинакового химического строения [34–36]. В связи с чем применение ТВС для анализа блок-сополимеров осложняется, это демонстрирует рис. 7, где кривые расходятся при частотах выше 100 рад/с. В таких условиях использование ТВС становится затруднительным, из-за чего было решено использовать значения модуля упругости блок-сополимеров при 190°С. Эти данные также были занесены в табл. 3. Как и в предыдущих группах для блок-сополимеров видна хорошая взаимосвязь между ММ и частотой модуля упругости в точке пересечения f^*, т.е. зависимость сдвигается к меньшим частотам при увеличении ММ.

Так как значения ММР в рамках каждой группы не отличаются друг от друга более чем на 0.9, можно полагать, что сравниваемые полимеры имеют одинаковую полидисперсность, из-за чего отпадает необходимость сравнения модулей упругости. К тому же, согласно работе [37], оценка полидисперсности по модулю упругости не всегда справедлива, что может объяснить слабую корреляцию между рассматриваемыми параметрами в сопоставляемых полимерах.

На рис. 8 проведена попытка аппроксимации зависимостей $\omega^*(M_w)$. Гомополимеры аппроксимируются степенной зависимостью $\omega^* \sim M_w^{-5.3}$, в то время как зависимость $\omega^* \sim M_w^{-3.3}$ описывает

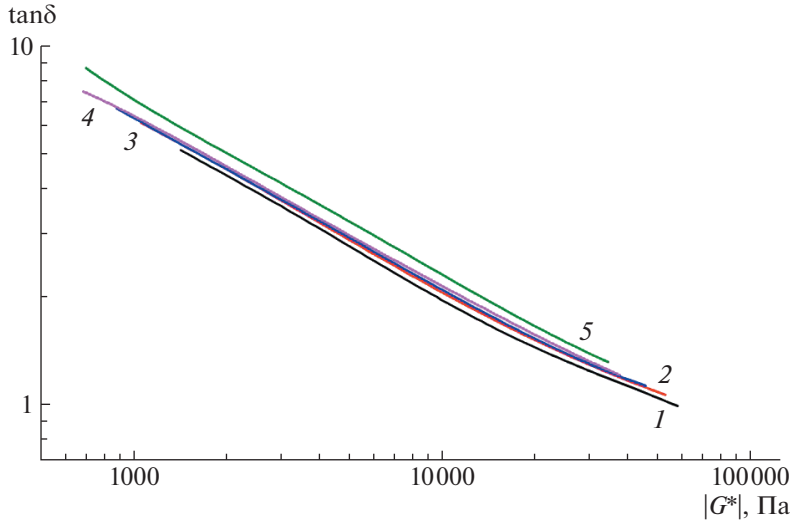

Рис. 6. Зависимости tan δ от абсолютного значения комплексного модуля $|G^*|$ для полимера R-7 при T = 190 (*1*), 200 (*2*), 210 (*3*), 220 (*4*) и 230°C (*5*).

данные статистических сополимеров при 230°C. Для более полного сравнения проведены испытания при 190°C. Для оставшихся образцов ПП также найдены точки пересечения G' и G''. Новые данные были аппроксимированы. Полученные зависимости описываются звисимостями $\omega^* \sim M_w^{-5.6}$ для гомополимеров, $\omega^* \sim M_w^{-3.1}$ для статистических сополимеров и $\omega^* \sim M_w^{-1.9}$ для блок-сополимеров.

Из полученных значений коэффициентов и рис. 8, 9 видно, что форма кривых почти не меняется при изменении температуры. Однако заметно уменьшение абсолютного значения степенного коэффициента с увеличением доли этиленовых звеньев в группе ПП. Для гомополимеров, не содержащих этиленовых звеньев, этот коэффициент максимален, в то время как для блочных сополимеров, содержащих 9.0–14.5% этиленовых звеньев, он минимален.

Таблица 3. Реологические измерения и основные характеристики исследуемых образцов полипропилена

Образец	ПТР (г/10 мин)	Содержание этиленовых звеньев, %	$M_n \times 10^{-3}$ (г/моль)	M_w (кг/моль)	M_y^3 (кг/моль)	Đ	$G' = G''$ (Па)	ω* (рад/с)
Гомополимеры пропилена								
H-1	25	–	49	225	675	4.6	34328	1755
H-2	3	–	85	435	1300	5.1	31510	68
HB-3	3	–	80	440	1350	5.5	23233	38
Статистические сополимеры пропилена с этиленом								
R-8	60	3.0	35	170	500	4.8	57419	1631
R-7	40	3.0	40	195	580	4.9	47526	997
R-4	8	2.0	73	320	960	4.4	44477	213
R-5	6	3.0	86	360	1050	4.2	40678	152
R-6	2	3.0	133	535	1340	4.0	44349	49
Блочные сополимеры пропилена с этиленом								
ICP-10	38	9.0	40	190	570	4.7	29072	359
ICP-R-13	15	14.5	50	265	800	5.3	55203	247
ICP-9	12	9.0	64	280	840	4.4	35481	220
ICP-R-12	12	14.0	55	290	870	5.3	57506	121
ICP-R-11	4	14.0	84	395	990	4.7	39369	46

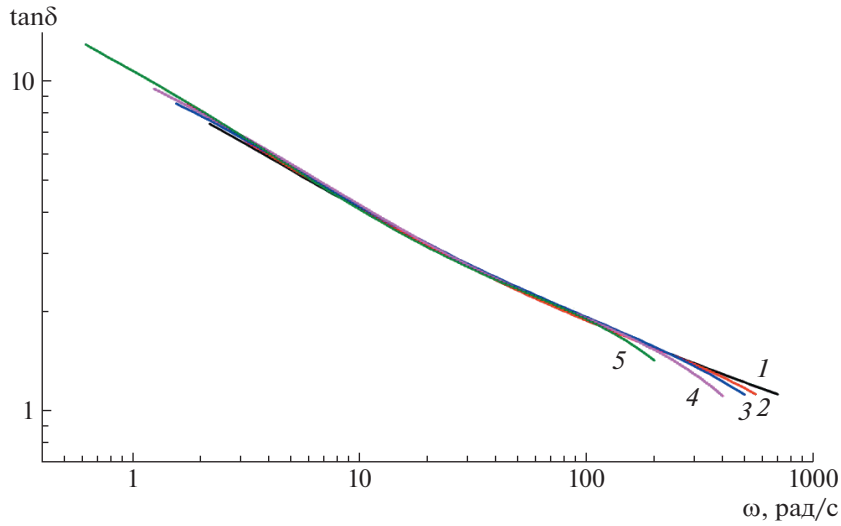

Рис. 7. Частотная зависимость тангенса угла механических потерь для полимера ICP-10 при $T = 190$ (*1*), 200 (*2*), 210 (*3*), 220 (*4*) и 230°C (*5*).

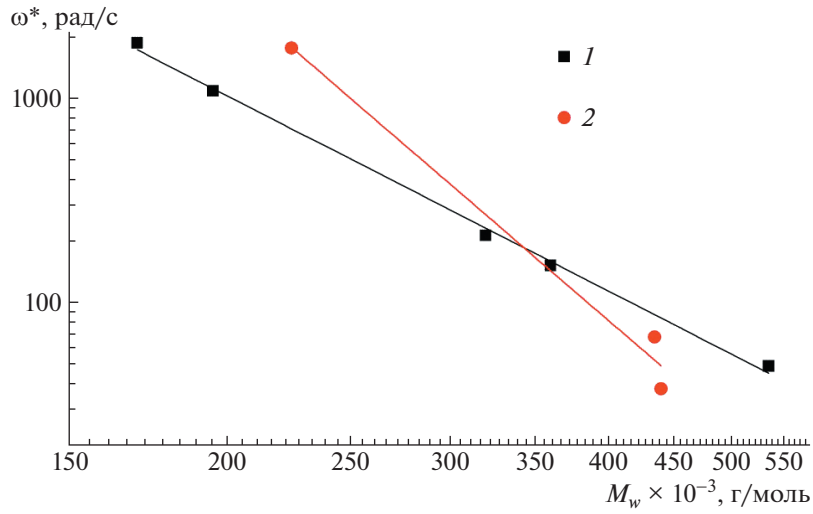

Рис. 8. Зависимость угловой частоты модуля высокоэластичности ω* от средневесовой молекулярной массы M_w при $T = 230$°C: *1* – статистические сополимеры, *2* – гомополимеры.

Также был проанализирован наклон кривых log(ω*)(log(M_w)) (рис. 9). Согласно результатам аппроксимации, гомополимеры квалифицируются значениями: тангенс угла наклона –5.6, статистические сополимеры –3.6 и блок-сополимеры –2.8. Так как уменьшение ω* характеризует увеличение времени релаксации [20], то с ростом ММ гомополимеров происходит более резкое увеличение времени релаксации, в отличие от блок-сополимеров, для которых с ростом средней массы молекулы время релаксации изменяется меньше чем у других групп. Скорее всего, это связано со склонностью блочных сополимеров к образованию связей между одинаковыми блоками, что выливается в более прочную взаимосвязь между структурными элементами и, соответственно, меньшее влияние длины молекулы на время релаксации. Подобный эффект частично может присутствовать и в статистических сополимерах, в то время как в гомополимерах структурные элементы могут быть связаны только переплетением макромолекул, что и приводит к сильной взаимосвязи между временем релаксации и длиной молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований реологических, молекулярных и термических свойств полипропилена разной ММ и молекулярно-массовых харак-

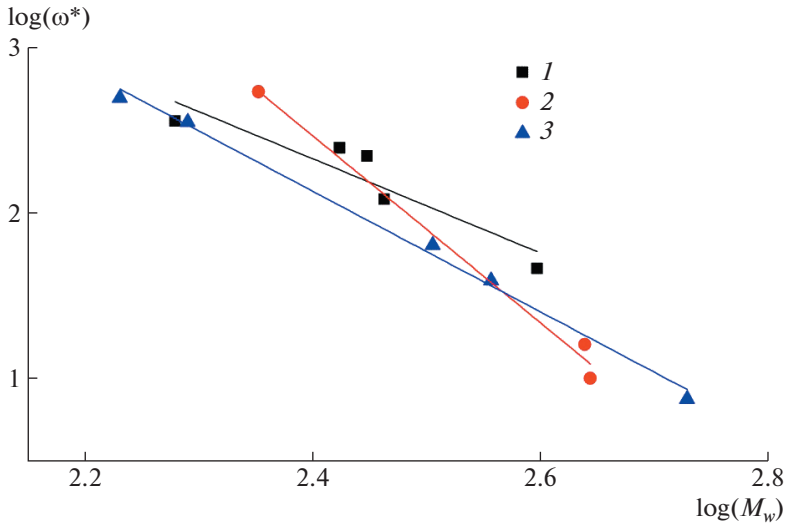

Рис. 9. Линейная аппроксимация десятичных логарифмов ω* и M_w при $T = 190°C$: *1* – блок-сополимеры, *2* – гомополимеры, *3* – статистические сополимеры.

теристик была установлена и проанализирована взаимосвязь реологических характеристик, полученных в режиме осцилляции (иногда с применением принципа ТВС) с молекулярно-массовыми характеристиками, полученными прямым методом ГПХ.

Дальнейшее развитие применения данного подхода при наработке базы данных и с использованием математической обработки экспериментальных данных позволит быстро и точно определять молекулярно-массовые характеристики в достаточно широком диапазоне в процессе разработки новых марок полипропиленов различного назначения.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tuminello W.H.* // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 19. P. 1339.
2. *Shroff R., Mavridis H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 57. № 13. P. 1605.
3. *Ahirwal D., Filipe S., Neuhaus I., Busch M., Schlatter G., Wilhelm M.* // J. Rheology. 2014. V. 58. № 3. P. 635.
4. *Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2008. V. 46. № 5. P. 526.
5. *Hostetter M., Hibbard G.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 7. P. 40074.
6. *Jørgensen J.K., Stori A., Redford K.* // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12256.
7. *Wang H.-T., Jiang H.-Q., Shen R.-F., Ding X.-J., Zhang C., Li L.-F., Li J.-Y.* // Nuclear Sci. Techniques. 2018. V. 29. № 6. P. 1.
8. *He G.-J., Yuan B.-Y., Zheng T.-T., Zhu W.-l., Yin X.-C.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 36. P. 22531.
9. *Azizi H., Ghasemi I., Karrabi M.* // Polym. Testing. 2008. V. 27. № 5. P. 548.
10. *Amintowlieh Y., Tzoganakis C., Hatzikiriakos S.G., Penlidis A.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 104. P. 1.
11. *Vega J., Martinez-Salazar J.* // Polym. Bull. 2003. V. 50. № 3. P. 197.
12. *Das C., Read D.J., Soulages J.M., Shirodkar P.P.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 16. P. 5860.
13. *Pandey A., Champouret Y., Rastogi S.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 12. P. 4952.
14. *Auhl D., Stadler F.J., Münstedt H.* // Rheol. Acta. 2012. V. 51. № 11. P. 979.
15. *Stanic S., Koch T., Schmid K., Knaus S., Archodoulaki V.-M.* // Polymers. 2021. V. 13. № 7. P. 1137.
16. *Rubinstein M., Colby R.H.* Polymer Physics. New York: Oxford University Press, 2003.
17. *Garcia P.S., Scuracchio C.H., Cruz S.A.* // Polym. Test. 2013. V. 32. № 7. P. 1237.
18. *Niu H., Wang Y., Liu X., Wang Y., Li Y.* // Polym. Test. 2017. V. 60. P. 260.
19. *Romano D., Ronca S., Rastogi S.* // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 3. P. 327.
20. *Jahani Y., Ghetmiri M., Vaseghi M.R.* // RSC Advances. 2015. V. 5. № 28. P. 21620.
21. *Dealy J.M., Read D.J., Larson R.G.* Structure and Rheology of Molten Polymers: from Structure to Flow Behavior and Back Again. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018.
22. *Den Doelder C.F.J.* // Progress in Industrial Mathematics at ECMI 2000. New York: Springer, 2002. P. 420.

23. *Van Gurp M., Palmen J.* // Rheol. Bull. 1998. V. 67. № 1. P. 5.
24. *Han C.D.* // Rheology and Processing of Polymeric Materials. Oxford University Press on Demand, 2007. V. 1.
25. *Tajvidi M., Falk R.H., Hermanson J.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. № 5. P. 1995.
26. *Deshpande A.* // Ind. Inst. Technol. Madras. F. 2009. V. 23. P. 1.
27. *Sangroniz L., Cavallo D., Santamaria A., Muller A.J., Alamo R.G.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 2. P. 642.
28. *Mitsoulis E., Luger H.-J., Miethlinger J., Friesenbichler W.* // Int. Polym. Proc. 2018. V. 33. № 5. P. 642.
29. *McCallum T.J., Kontopoulou M., Park C.B., Muliawan E.B., Hatzikiriakos S.G.* // Polym. Eng. Sci. 2007. V. 47. № 7. P. 1133.
30. *Ardakani F., Jahani Y., Morshedian J.* // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. № 8. P. 1747.
31. *Pantani R., Speranza V., Titomanlio G.* // Macromol. Theory Simulat. – 2014. V. 23. № 4. P. 300.
32. *Tabatabaei S.H., Carreau P.J., Ajji A.* // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. № 22. P. 4719.
33. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
34. *Ozin G.A., Arsenault A.* Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials. London: RSC Publ., 2015.
35. *Zulli F., Andreozzi L., Passaglia E., Augier S., Giordano M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 2. P. 1423.
36. *Park H.E., Dealy J.M., Marchand G.R., Wang J., Li S., Register R.A.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6789.
37. *Bafna S.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 1. P. 111.