

# PHASE STATE AND RHEOLOGY OF ORGANOSILICON NANOPARTICLE MIXTURES WITH LINEAR POLYMERS

S. O. Ilyin, V. V. Makarova, M. Y. Polyakova

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences*

The phase state and the rheology of compositions formed by linear polymers (polyisobutylene or polydimethylsiloxane) and functionalized silica nanoparticles have been studied. The study of solubility by laser interferometry showed limited miscibility of the components. As a result, depending on temperature and composition, both heterogeneous systems and homogeneous compositions were formed. The phase state of the systems determined their rheological properties, whereas the content of the linear polymer influenced their viscoelasticity. The homogeneous solutions and the dispersions with a low content of emulsified phase were Newtonian fluids, but the concentrated heterogeneous systems were structured and viscoplastic. If the composition of the mixtures corresponds to the binodal curve, they exhibit an anomaly of rheological properties.

## ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕОЛОГИЯ СМЕСЕЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ\*

С. О. Ильин,<sup>†</sup> В. В. Макарова, М. Ю. Полякова

*Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29*

Проведено исследование реологических свойств и фазового состояния композиций, образованных линейными полимерами (полиизобутиленом или полидиметилсилоксаном) и функционализированными наночастицами кремнезема. Построение фазовых диаграмм методом лазерной интерферометрии показало ограниченную совместимость компонентов в результате которой в зависимости от температуры и состава формировались как гетерогенные системы, так и гомогенные композиции. Фазовое состояние систем определяло их реологические свойства, а содержание линейного полимера – их вязкоупругость. Гомогенные растворы и дисперсии с низким содержанием эмульсированной фазы являлись ньютоновскими жидкостями, тогда как концентрированные гетерогенные системы структурировались и были вязкопластичными. Смеси, содержание компонентов в которых отвечало линиям фазового равновесия, проявляли аномалию реологических свойств.

---

\* Исследование выполнено за счет средств проекта РФФИ № 14-03-31810 и гранта Президента РФ № МК-545.2017.3.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: s.o.ilyin@gmail.com

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид кремния является одним из основных компонентов земной литосферы, составляя около 2/3 её общей массы. Это соединение всегда было востребовано в народном хозяйстве. Сегодня, когда на ведущие роли в развитии современной техники вышли наноматериалы, оказалась востребованной способность диоксида кремния переходить в высокодисперсное состояние с удельной поверхностью в сотни м<sup>2</sup>/г и размером частиц в несколько нм.

Основные методы получения наночастиц диоксида кремния (аэросила) описаны в [1, 2]. В основном частицы с различной удельной поверхностью получают путем гидролиза паров тетрахлорида кремния в пламени водорода при температуре порядка 1100-1400°С. К числу основных достоинств метода относится формирование практически монодисперсных элементарных сфер с регулируемым размером в нанометровом диапазоне. В результате в зависимости от среды, в которой происходит синтез и её температуры, формируются различные трехмерные структуры [3].

Современное состояние проблем получения, оценки свойств и использования наночастиц, включая их совмещение с различными полимерами и ПАВ, детально рассмотрены в обзоре [4]. Аэрогели, образованные наночастицами SiO<sub>2</sub>, обладают уникальным комплексом свойств (высокой пористостью, исключительно низкой плотностью, высокими теплоизоляционными свойствами и т.д.). Однако очевидные недостатки наночастиц кремнезема (высокая хрупкость, низкая прочность, гидрофильность) существенно затрудняют и ограничивают их техническое применение.

Перспективным способом создания наночастиц с улучшенными свойствами является синтез органо-неорганических объектов на основе сверхразветвленных полиалкоксисилоксанов. Метод позволяет получать наночастицы с различной природой и структурой внешней оболочки [5]. Такие объекты перспективны для разнообразных применений, в частности, для направленного транспорта нерастворимых в воде лекарственных веществ [6].

Упрочнение полимеров твердыми частицами кремнезема в основном касалось резин, причем введение в сырые каучуки аэросила (белой сажи) приводило к существенному повышению их механических характеристик. По

сравнению с аэросилом, технический углерод (черная сажа) обладает несомненным достоинством благодаря гидрофобной поверхности и, соответственно, хорошей адгезией к неполярным каучукам. Гидрофобизация поверхности кремнезема путем формирования на поверхности частиц разветвленных углеводородных цепей позволяет создать новый функциональный нанонаполнитель, в котором повышающий прочностные свойства материала кремнезем образует твердое ядро, а неполярные углеводородные группы – оболочку, обеспечивающую контакт с полимерной матрицей. Системы с наночастицами такого типа обладают весьма необычными свойствами в силу дуалистического характера органо-неорганического наполнителя [7]. Так, твердый, порошкообразный кремнезем при модифицировании превращается в вязкую жидкость, сохраняя жесткое наноразмерное ядро. При смешении с неполярными полимерами гидрофобное взаимодействие их матрицы с оболочкой наночастиц должно обеспечивать совместимость компонентов, а жесткие наноразмерные ядра частиц – способствовать повышению механических свойств.

Объектом данного исследования являются композиции, приготовленные из наночастиц  $\text{SiO}_2$  с метильными поверхностными группами и линейных полимеров, родственных либо органической оболочке, либо неорганическому ядру частиц. Учитывая возможность совмещения поверхностных групп частиц с полимерами, было проведено изучение фазового равновесия в данных системах, а также детально исследована их реология. Данная работа продолжает общую линию изучения аналогичных органо-неорганических композиционных систем, начатую в работах [7–13].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные характеристики образцов наночастиц с метильным обрамлением приведены в Таблице 1<sup>‡</sup>, тогда как их синтез был уже подробно опубликован [14]. Различие между образцами состояло в разном соотношении размеров ядра и органической периферии. По своей консистенции наночастицы в массе представляли собой вязкие жидкости. Причем повышение размеров наночастиц приводит к уменьшению доли органической оболочки и, соответственно, к уменьшению поверхностного натяжения.

В качестве линейного полимера комплементарного периферийным группам частиц выступал полиизобутилен (ПИБ) марки Orpanol B10 производства фирмы BASF со следующими показателями:  $M_n = 36 \times 10^3$ , индексом полидисперсности 3.0, показателем преломления  $n_{25^\circ\text{C}} = 1.5$  и вязкостью при 20°C 77000 Па·с. В качестве полимера, родственного ядру, был использован полидиметилсилоксан (ПДМС) марки СКТН Е производства ПЕНТА-91, Россия с  $M_n = 72.2 \times 10^3$ , индексом полидисперсности 1.7 и показателем преломления  $n_{25^\circ\text{C}} = 1.40$ . Вязкость ПДМС при 20°C составляла 89 Па·с.

Таблица 1. Молекулярная масса, гидродинамический радиус, характеристическая вязкость и поверхностное натяжение наночастиц.

Образец	$M_w$ , г/моль	$r$ , нм	$[\eta]_{\text{толуол}}$ , дл/г	$\gamma$ , мН/м
S1	2370	0.9	0.016	19.7
S2	6200	1.4	0.021	18.8
S3	12000	2.9	0.039	15.3

Образцы смесей получали следующим образом. Первоначально готовили смесь с максимально возможным содержанием наночастиц, которую после испытаний разбавляли полимером для очередного разбавления и последующего исследования. Композиции получали механическим перемешиванием компонентов при 100°C в течение не менее 24 ч.

<sup>‡</sup> Образцы наночастиц были синтезированы в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (ИСПМ РАН).

Для построения фазовых диаграмм компоненты приводили в контакт в клиновом зазоре между двумя полупрозрачными оптическими стеклами, и в диффузионной зоне регистрировали кинетику изменения формы интерференционных полос с каждой стороны межфазной границы. Далее, по величинам показателей преломления строили концентрационный профиль компонентов в этой зоне, принимая за равновесную концентрацию ту, которой соответствовало отсутствие изменений интерференционной картины [15].

Исследование реологических свойств смесей проводили на ротационном реометре Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) при деформировании между плоскостью и конусом с углом между образующей конуса и плоскостью, равным  $2^\circ$ . Измерения выполняли в области температур от 20 до 200 °С в двух режимах:

- в режиме стационарного сдвигового течения при контролируемом изменении скорости сдвига в диапазоне  $10^{-3}$ – $10^4$  с<sup>-1</sup> и выдержкой при каждой скорости 20 с, что позволило построить кривые течения.
- в режиме малоамплитудных периодических колебаний – для получения зависимостей модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от угловой частоты  $\omega$  в диапазоне 0.0628–628 с<sup>-1</sup>; измерения проводили при амплитуде деформации 0.1 %, что отвечало линейной области вязкоупругого поведения исследованных систем.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Фазовое равновесие*

Для композиций ПИБ–наночастицы при контакте компонентов самопроизвольно возникает переходная зона, отражающая их взаимодиффузию. Для большинства систем в переходной зоне наблюдали наличие фазовой границы, что свидетельствовало о неполном совмещении компонентов. Повышение температуры способствовало увеличению загиба полос вблизи межфазной границы, что говорит о повышении растворимости компонентов и приводит к выводу об аморфном фазовом равновесии, описываемом бинодалью с ВКТС.

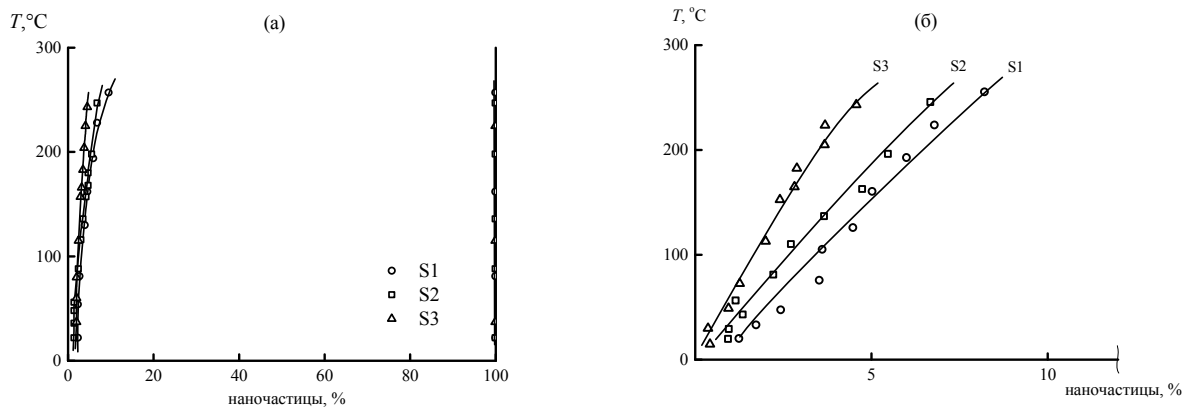


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем метилированные наночастицы – ПИБ: (а) – во всем концентрационном диапазоне, (б) – в области с низким содержанием наночастиц.

Участки фазовых диаграмм представлены на рис. 1а, из которых видно, что совместимость наночастиц с ПИБ при температурах до 300°C не превышает 8%. При этом в правой части диаграммы растворимости ПИБ в среде наночастиц не наблюдается вообще. По этой причине значения ВКТС определить не удалось. На рис. 1б левая часть фазовой диаграммы представлена в укрупненном масштабе с тем, чтобы показать эффект повышения растворимости наночастиц по мере уменьшения их гидродинамического радиуса.

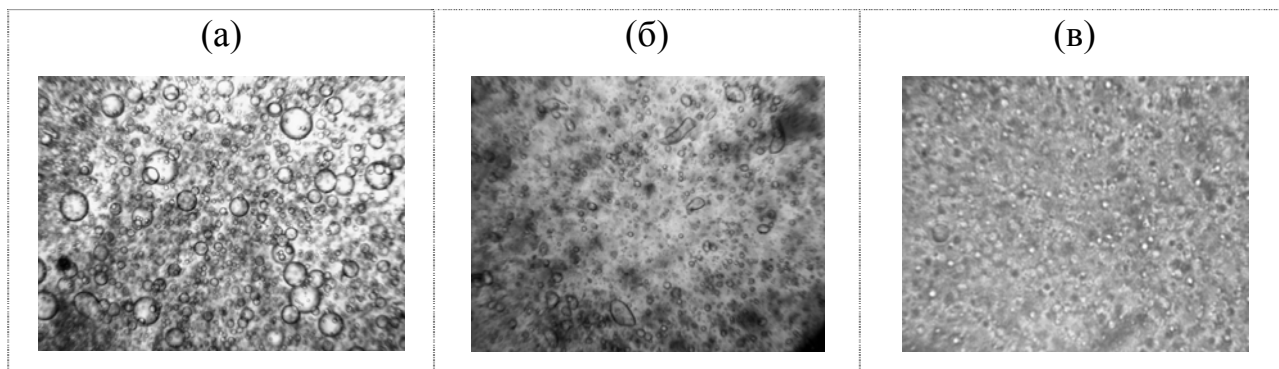


Рис. 2. Микрофотографии смесей S1–ПИБ с содержанием S1 20 (а), 10 (б) и 3% (в).

В двухфазной области, которая для композиций S1–ПИБ при комнатной температуре простирается до содержания S1 ~ 3%, система представляет собой эмульсию и на микрофотографиях видны капли одного компонента в другом (рис. 2). С уменьшением концентрации S1, т.е. при приближении к зоне совместимости, размер капель дисперсной фазы в матрице ПИБ уменьшается.

Для систем с матрицей ПДМС картина оказалась иной. Так, для образцов S1 и S2 имеет место полная совместимость с ПДМС во всем диапазоне температур и концентраций. Диаграмма состояния для системы S3 – ПДМС показана на рис. 3. Для этого образца наблюдается аморфное равновесие с ВКТС, значение которой составляет  $\sim 91^\circ\text{C}$ .

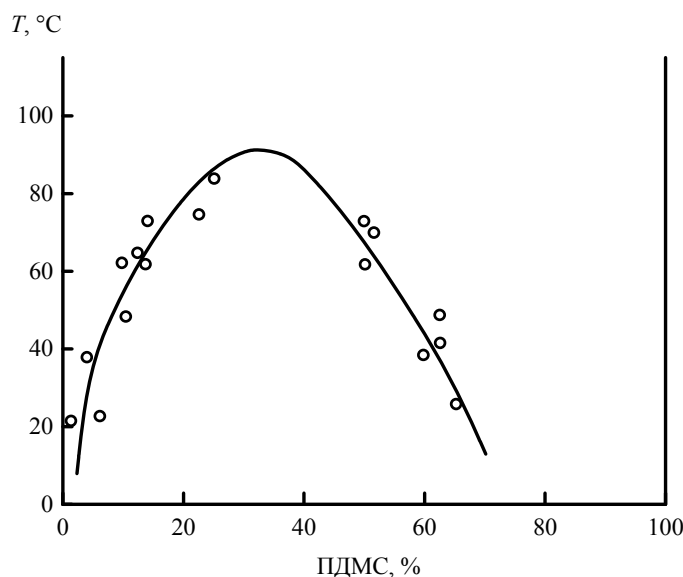


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы S3–ПДМС.

Таким образом, кремнийорганические наночастицы лучше совмещаются с кремнийорганическим же полимером, тогда как растворимость их в ПИБ не превышает 10%. Диффузия взаимодействующих компонентов несимметрична: наночастицы лучше растворимы в ПДМС, поэтому в правой области диаграммы зона формирования раствора при  $20^\circ\text{C}$  простирается до концентрации S3  $\sim 32\%$ , а в левой – всего до  $\sim 3\%$ .

#### *Реологические свойства композиций*

**S1–ПИБ.** Кривые течения смесей S1 с ПИБ при 20 и  $200^\circ\text{C}$  при преобладающем содержании ПИБ (левая часть диаграммы на рис. 2) представлены на рис. 4а. Как оказалось, несмотря на гетерофазную морфологию, композиции с невысоким содержанием частиц являются практически ньютоновскими жидкостями, и абсолютные значения вязкости монотонно повышаются с ростом содержания линейного полимера в смеси. При увеличении

температуры до 200°C наблюдается монотонное и однотипное для всех составов снижение вязкости на несколько десятичных порядков (рис. 4б).

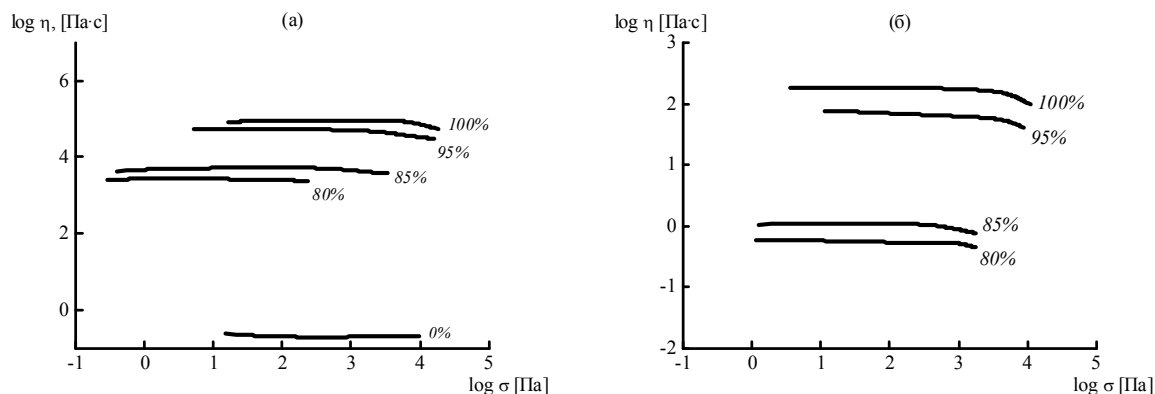


Рис. 4. Кривые течения смесей S1–ПИБ с разным содержанием ПИБ при 20 (а) и 200°C (б).

Концентрационная зависимость вязкости линейного полимера при добавлении небольших количеств наночастиц при 20°C выражена относительно слабо, в то время как при 200°C различия в вязкости различных композиций становятся существенными, хотя только одна из систем (95% ПИБ) переходит в состояние раствора. Очевидно, что маловязкие наночастицы в этой области составов играют роль структурного пластификатора, а не наполнителя, и его активность возрастает с повышением температуры.

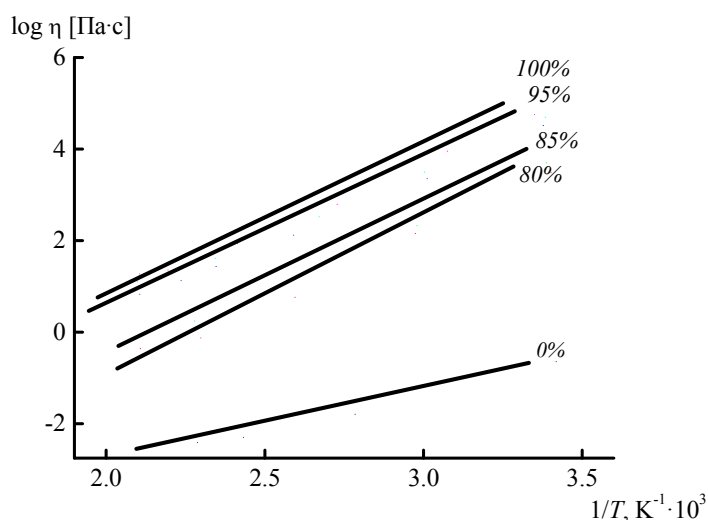


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости смеси S1–ПИБ с разным содержанием компонентов.



Температурные зависимости вязкости композиций S1–ПИБ в координатах уравнения Аррениуса приведены на рис. 5. Согласно представленным данным, энергия активации вязкого течения как матрицы, так и композитов с содержанием наночастиц до 20% составляет около 45 кДж/моль. В то же время энергия активации исходных наночастиц в массе существенно ниже и составляет всего 25 кДж/моль, что соответствует таким гибкоцепным полимерам, как полибутадиен и полиизопрен.

Композиции с высоким содержанием линейного полимера, как и сам полимер, ведут себя как типичные вязкоупругие среды. С увеличением содержания линейного полимера в смеси закономерно увеличиваются абсолютные значения модулей упругости и потерь (рис. 6), что свидетельствует о преобладающем влиянии ПИБ в вязкоупругости смесей.

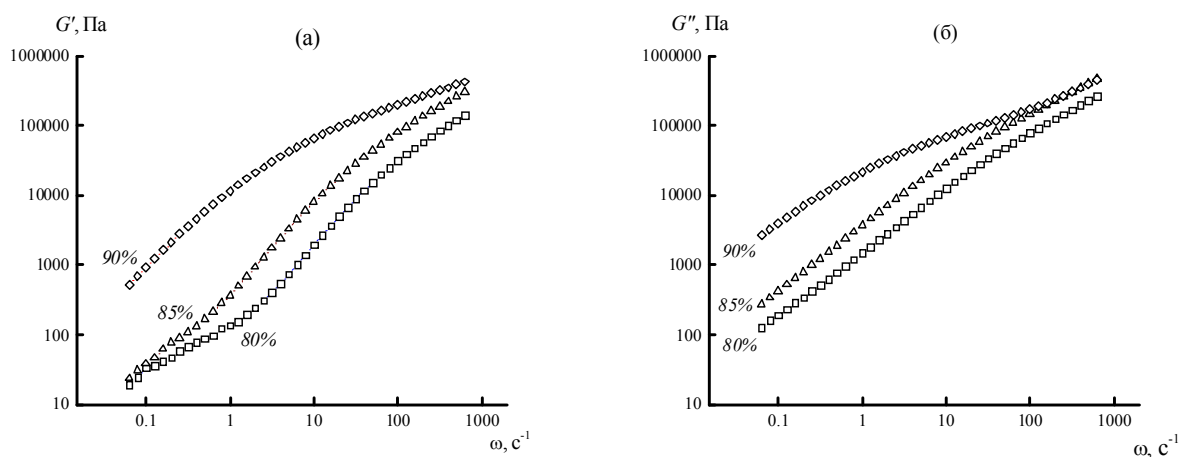


Рис. 6. Частотные зависимости при 20°C модулей упругости (а) и потерь (б) для смесей S1–ПИБ. Содержание ПИБ указано у кривых.

**S2–ПДМС.** Следующая система S2–ПДМС представляет особый интерес, поскольку для нее наблюдается неограниченное совмещение непрерывной среды с наночастицами. Однако следует подчеркнуть, что совместимость была исследована на микроскопическом уровне, тогда как на наноразмерном уровне неорганические ядра наночастиц остаются твердыми. Возникает необычная ситуация, когда хорошее взаимодействие кремнийорганического полимера и наночастиц приводит к равномерной диспергации последних, которая на

микроскопическом уровне оценивается как совместимость. Рассмотрим реологические свойства этих композиций.

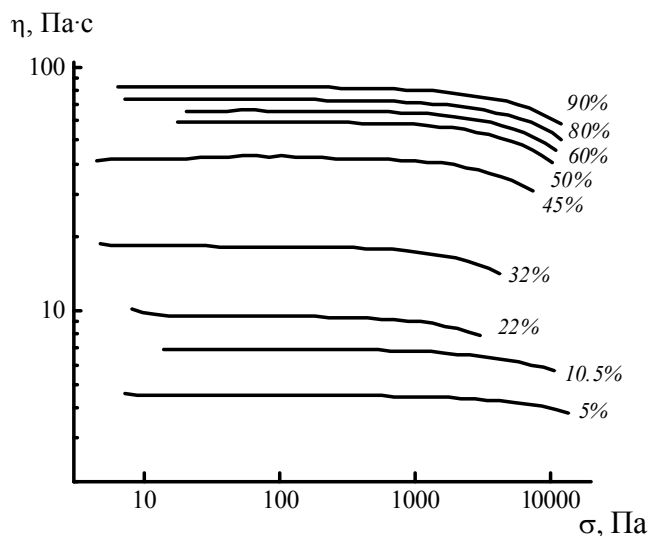


Рис. 7. Кривые течения систем S2–ПДМС при 20°C. Содержание ПДМС указано у кривых.

На рис. 7 представлены кривые течения смесей S2 с ПДМС. С точки зрения реологии эти смеси могут быть рассмотрены как гомогенные растворы компонентов, так как для них существует и область ньютоновского течения при малых и умеренных напряжениях сдвига и аномально-вязкое поведение при высоких напряжениях.

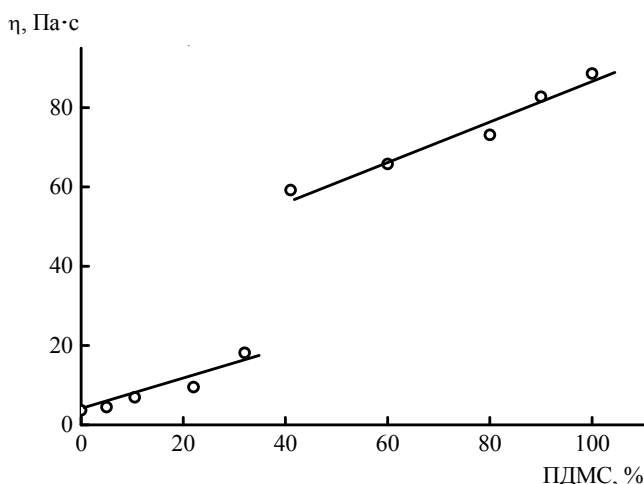


Рис. 8. Зависимость вязкости системы S2–ПДМС от содержания линейного полимера при 20°C.

Кривые течения этих систем типичны для растворов и расплавов полимеров. Однако необычна зависимость вязкости от состава композиций: она состоит из двух разделенных линейных участков (рис. 8). Оценка угловых коэффициентов логарифмической зависимости показывает низкие значения (порядка 0.5) для обеих частей зависимости. Эти величины существенно ниже традиционных, а из протяженной линейности зависимости в области разбавленных композиций следует, что сама концепция зацеплений становится неприемлемой. Разрыв зависимости в области концентрации ПДМС  $\sim 40\%$ , по-видимому, связан с инверсией фаз, когда наночастицы становятся матрицей, а линейный полимер – дисперсной фазой.

Рассмотрим температурные зависимости вязкости этой системы, которые на рис. 9 приведены в аррениусовских координатах. Здесь, как и на зависимости вязкости от содержания компонентов, существуют две концентрационные области: при низком содержании наночастиц (до  $\sim 45\%$ ) энергия активации вязкого течения практически постоянна и составляет около 15 кДж/моль. При дальнейшем снижении содержания S2, когда ПДМС становится доминирующим компонентом, энергия активации начинает заметно возрастать, достигая 35 кДж/моль для композиции с 10.5% полимера.

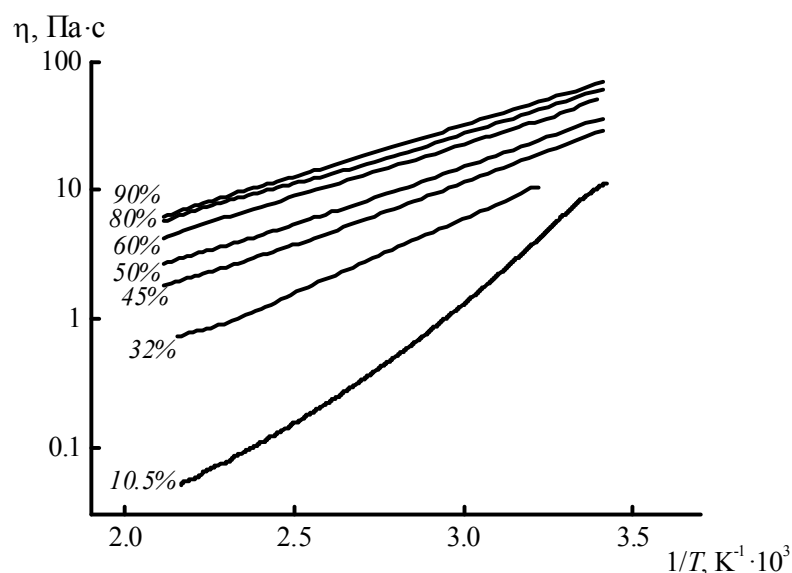


Рис. 9. Температурные зависимости вязкости смесей S2–ПДМС. Содержание ПДМС указано у кривых.

Такое варьирование энергии активации, видимо, связано с изменением механизма течения в зависимости от того, какой компонент является непрерывной средой. При высоком содержании ПДМС определяющую роль играет взаимодействие линейных макромолекул и энергия активации равна значению энергии активации ПДМС. При низком содержании ПДМС определяющую роль играет взаимодействие между собой наночастиц, для которых энергия активации вязкого течения существенно выше.

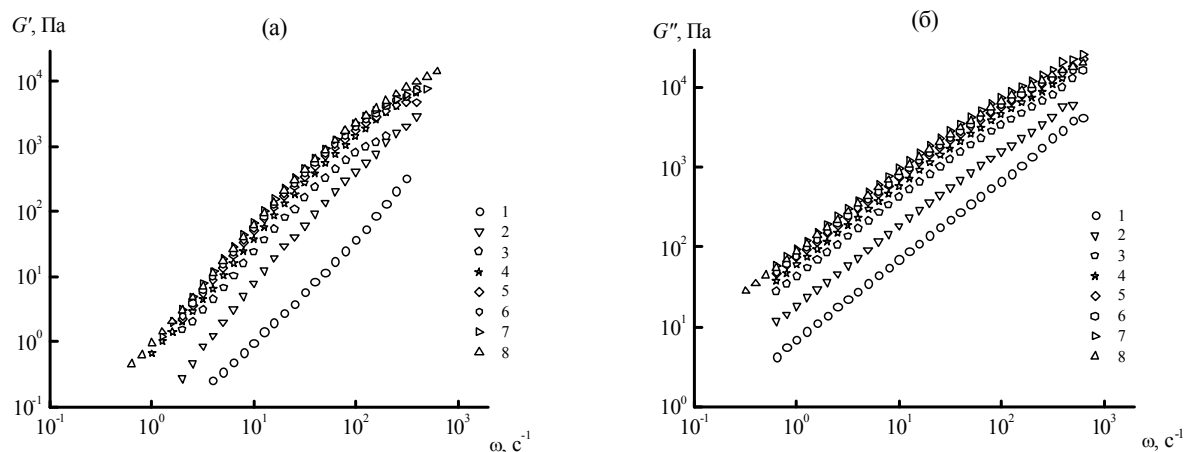


Рис. 10. Частотные зависимости модуля упругости (а) и потерь (б) для смесей S2–ПДМС при 20°C и концентрации ПДМС: 1 – 10.5; 2 – 32; 3 – 45; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 80; 7 – 90 и 8 – 100%.

Вязкоупругие характеристики смесей представлены на рис. 10. Для всех систем тангенс угла наклона зависимостей логарифма модуля потерь практически равен 1. Это отвечает постоянному значению вязкости. Полученный результат коррелирует с данными рис. 7, который демонстрирует ньютоновское течение системы S2–ПДМС. Тангенсы углов наклона логарифма модуля упругости равны  $\sim 1.6$ , причем для всех систем модуль потерь превышает модуль упругости. Таким образом, системы S2–ПДМС демонстрируют слабо выраженные упругие свойства, связанные с присутствием в растворе линейного полимера.

**S3–ПДМС.** Для смесей S3–ПДМС были получены температурные зависимости вязкости, частотные зависимости модулей упругости и потерь и кривые течения при 20 и 200°C, т.е. в области как однофазного состояния, так и

неполной совместимости. При комнатной температуре для смесей с содержанием ПДМС выше 80% наблюдается независимость вязкости от напряжения сдвига (рис. 11), тогда как для смесей с 40 и 60% ПДМС наблюдается неньютоновское поведение, что, несомненно, связано с гетерогенностью композиций (согласно фазовой диаграмме на рис. 5, 40%-ная композиция гетерофазна, а 60%-ная находится на границе областей состояний).

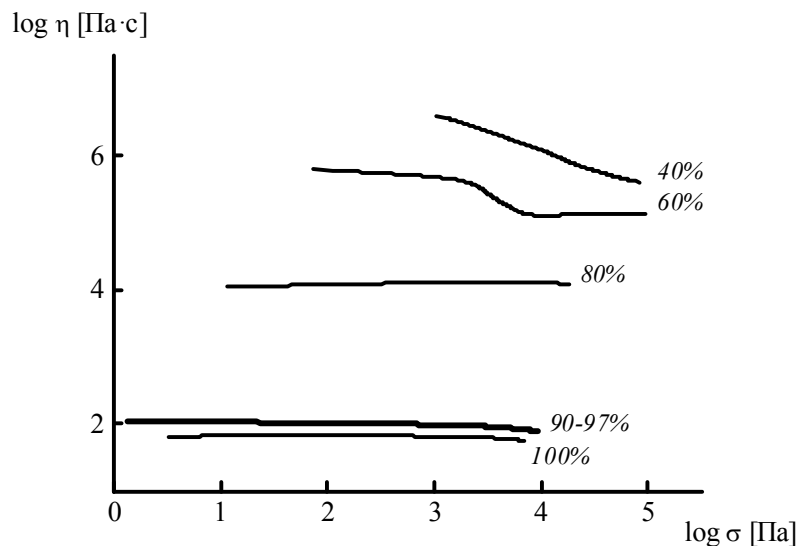


Рис. 11. Кривые течения при 20°C смесей S3–ПДМС. Содержание ПДМС указано у кривых.

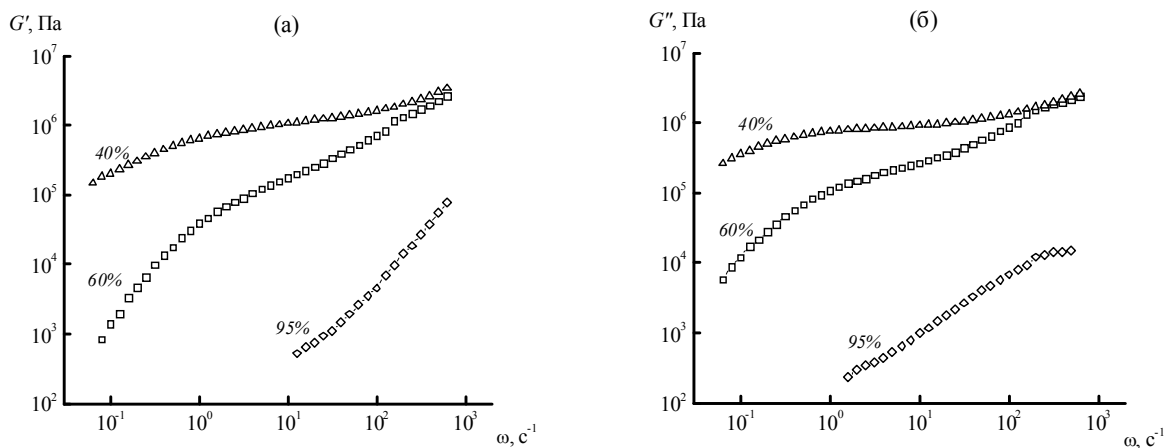


Рис. 12. Частотные зависимости модулей упругости (а) и потерь (б) для смеси S3–ПДМС при 20°C. Содержание ПДМС указано у кривых.

Результаты измерений вязкоупругих характеристик композиций представлены на рис. 12. При содержании ПДМС 60% на частотной зависимости модуля упругости появляется плато, что свидетельствует о структурировании

этих смесей. Следует обратить внимание на нелогичный порядок положения кривых, относящихся к 40 и 60%-ным композициям. По-видимому, это можно объяснить тем фактом, что при 40%-ном содержании ПДМС в композиции она гетерогенна (согласно фазовой диаграмме). В свою очередь, 60%-ная система с точки зрения фазового равновесия лежит в переходной области, в которой более сильное влияние на вязкоупругость оказывает содержание линейного полимера, а не структурная сетка дисперсной фазы. При высоких частотах вклады структуры дисперсной фазы и зацеплений линейных макромолекул в общую вязкоупругость образца становятся равнозначными и частотные зависимости модулей упругости и потерь практически совпадают. Однако при низких частотах деформирования роль количества линейного полимера является определяющей.

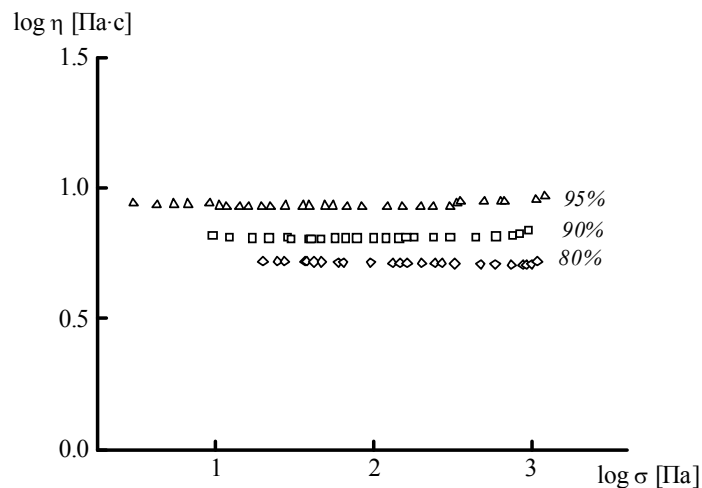


Рис. 13. Кривые течения систем S3–ПДМС при 200°C.

При 200°C, согласно диаграмме состояния (рис. 3), должно иметь место совмещение компонентов во всей области составов, т.е. смеси должны быть однофазными (гомогенными). Действительно, все полученные зависимости (рис. 9) демонстрируют ньютоновское поведение при изменении напряжения сдвига, по крайней мере, в 100 раз, что характерно для гомогенных низкомолекулярных жидкостей.

Температурные зависимости вязкости (в координатах уравнения Аррениуса) данных композиций не вполне тривиальны (рис. 14). Если для наночастиц в массе и композиций с содержанием ПДМС выше 80% наблюдается

экспоненциальная зависимость вязкости от температуры, то в области содержания ПДМС 40–60% вязкость изменяется с температурой немонотонно. Существование максимума вязкости для 60%-ной композиции вблизи 40°C может быть связано с переходом через бинадаль. Что же касается 40%-ной системы, то нелинейность в данной области температур можно трактовать как проявление специфики межмолекулярных взаимодействий в процессе инверсии фаз со сменой природы дисперсионной среды. В данном случае наночастицы обладают максимальным значением энергии активации течения, порядка 80 кДж/моль. Кремнийорганические линейные полимеры и композиции с их преобладанием имеют существенно меньшие значения энергии активации – порядка 20 кДж/моль.

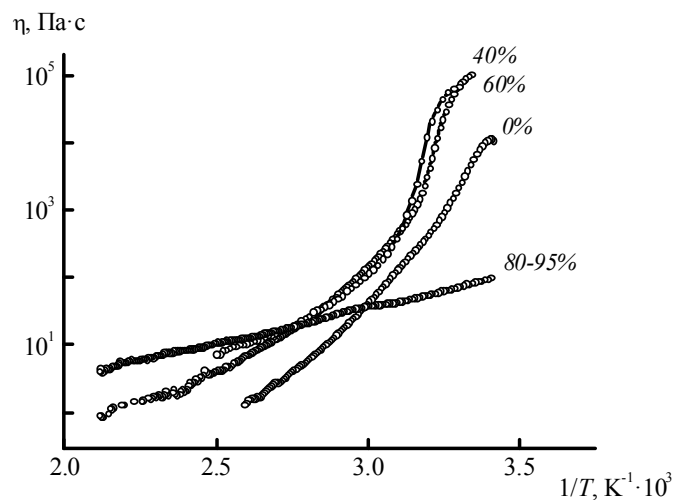


Рис. 14. Температурные зависимости вязкости смеси S3–ПДМС с разным содержанием ПДМС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы, имеющие структуру ядро–оболочка, могут образовывать с полимерной матрицей как гомогенные, так и гетерогенные композиции. Их тот или иной фазовый состав определяется природой линейного полимера и интенсивностью его взаимодействия как с поверхностными группами наночастиц, так и с их неорганическим ядром. При этом такие кремнийорганические частицы лучше совместимы с подобным им кремнийорганическим полимером, а не с карбоцепным полиизобутиленом.

Фазовое равновесие систем описывается диаграммами с ВКТС. Вследствие этого в зависимости от температуры и состава смеси являются либо вязкоупругими жидкостями, вязкость которых не зависит от скорости сдвига, либо вязкоупругими гетерогенными системами с неньютоновским поведением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Giesche, H. / J. Eur. Ceram. Soc. 1994, 14, 189.
- [2] Giesche, H. / J. Eur. Ceram. Soc. 1994, 14, 205.
- [3] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. In *Sol-gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Science*. Academic Press: San Diego, 1990.
- [4] Singh, L.P.; Bhattacharyya, S.K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U.; Singh, G.; Ahalawat, S. / Adv. Colloid Interface Sci. 2014, 214, 17.
- [5] Zhiltsov, A.S.; Boldyrev, K.L.; Gorbatshevitch, O.B.; Kazakova, V.V.; Demchenko, N.V.; Cherkaev, G.B.; Muzafarov, A.M. / Silicon 2015, 7, 165.
- [6] de Oliveira, L.F.; Bouchmella, K.; de Almeida Gonçalves, K.; Bettini, J.; Kobarg, J.; Cardoso, M.B. / Langmuir 2016, 32, 3217.
- [7] Mironova, M.V.; Semakov, A.V.; Tereshchenko, A.S.; Tatarinova, E.A.; Getmanova, E.V.; Muzafarov, A.M.; Kulichikhin, V.G. / Polym. Sci. Ser. A 2010, 52, 1156.
- [8] Mironova, M.V.; Tatarinova, E.A.; Meshkov, I.B.; Muzafarov, A.M.; Kulichikhin, V.G. / Polym. Sci. Ser. A 2012, 54, 177.
- [9] Karpukhina, E.A.; Ilyin, S.O.; Makarova, V.V.; Meshkov, I.B.; Kulichikhin, V.G. / Polym. Sci. Ser. A 2014, 56, 798.
- [10] Serenko, O.A.; Mironova, M.V.; Novozhilova, N.A.; Strashnov, P.V.; Getmanova, E.V.; Askadskii, A.A.; Shevchenko, V.G.; Kulichikhin, V.G.; Muzafarov, A.M. / Mater. Chem. Phys. 2015, 156, 16.
- [11] Kazakova, V.V.; Zhiltsov, A.S.; Gorbatshevitch, O.B.; Meshkov, I.B.; Pletneva, M.V.; Demchenko, N.V.; Cherkaev, G.V.; Muzafarov, A.M. / J. Inorg. Organomet. Polym, Mater. 2012, 22, 564.
- [12] Ilyin, S.O.; Polyakova, M.Y.; Makarova, V.V.; Meshkov, I.B.; Kulichikhin, V.G. / Polym. Sci. Ser. A 2016, 58, 985.



[13] Serenko, O.A.; Muzafarov, A.M. / Polym. Sci. Ser. C 2016, 58, 93.

[14] Migulin, D; Tatarinova, E.; Meshkov, I.; Cherkaev, G.; Vasilenko, N.; Buzin, M; Muzafarov, A. / Polym. Int. 2016, 65, 72.

[15] Makarova, V.; Kulichikhin, V. In *Interferometry. Research and Applications in Science and Technology*; Padron, I., Ed. InTech: Rijeka, 2012.